

APR 9 1937

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

57. Band, 4./5. Heft

(Mit 58 Textfiguren und 2 Tafeln)

(Ausgegeben im März 1931)



Leipzig 1931

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Kremann R. und Scheibel H., Weitere Beiträge zur Kenntnis der Elektrolyse ternärer Legierungen. (Mit 8 Textfiguren und 2 Tafeln.)	241
Koszy W. und Griengl F., Versuche über den Einfluß der sogenannten „Isoölsäure“ auf den Vorgang der Fetthärtung vom Standpunkt der Phasenlehre. (Mit 29 Textfiguren.) .	253
Mosettig E. und Czadek K., Über die Einwirkung von Diazo-methan auf Piperonal III . .	291
Schmid L. und Pietsch K., Über den Farbstoff des Akazienholzes.	305
Kremann R., Vogrin A. und Scheibel H., Weitere Versuche über die Elektrolyse von Natriumamalgamen und über die Berechnung von Überführungszahlen von Natrium, Kalium, Lithium, Barium und Wismut in ihren Amalgamen. (Mit 20 Textfiguren.) .	323
Hölzl F., Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. (V. Mitteilung.) Salizylsäureäthylester und Amine. (Mit 1 Textfigur.)	375
Schmid L. und Huber R., Über die Konstitution des Farbstoffes des Klatschmohns (Papaver rhoeas)	383
Wessely F. und Lechner F., Über das Ononin I. Zur Kenntnis des „Ononetins“.	395
Zinke A., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XXXII. Mitteilung). Über den Abbau des Perylens zu Phenanthren-1,8,9,10-tetrakarbonsäure und zu Mellithsäure .	405
Schmid L. und Rumpel W., Über das Anthochlor von Linaria vulgaris (gemeines Leinkraut). .	421

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Dadiou A., Studien zum Ramaneffekt. XI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Zyanverbindungen). (Mit 5 Textfiguren.)
- Pestemer M., Studien zum Ramaneffekt. XII. Das Ramanspektrum chlorierter Kohlenwasserstoffe.
- Dadiou A. und Kohlrausch K. W. F., Studien zum Ramaneffekt. XIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Halogenderivate). (Mit 3 Textfiguren.)
- Hölzl F., Hexazyankobaltsäure und Methylalkohol. (Mit 6 Textfiguren.)
- Rollett A., Über den Verlauf der Veresterung mit Mischanhydriden und Anhydridgemischen I.
- Lieb H. und Mladenović M., Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz. (II. Mitteilung.)
- Mladenović M. und Lieb H., Eine neue Harzsäure aus Manila-Elemiharz. (I. Mitteilung.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Weitere Beiträge zur Kenntnis der Elektrolyse ternärer Legierungen

Von

ROBERT KREMANN

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

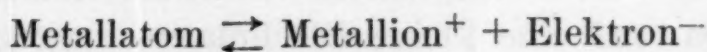
HARALD SCHEIBEL

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität in Graz

(Mit 8 Textfiguren und 2 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1930)

R. KREMANN konnte mit B. E. KORTH¹, E. I. SCHWARZ² bzw. W. PIWETZ³ bei den Versuchen über die Elektrolyse von Kupfer-Zink- bzw. Kupfer-Zinn-Legierungen mit steigenden Zusätzen eines dritten Metalles (Blei, Silber) feststellen, daß das in kleineren Mengen vorhandene dritte Metall wesentlich größere absolute Elektrolyseneffekte zeigte als die in größerer Konzentration vorhandenen Komponenten Kupfer und Zink bzw. Zinn. Da als Ursache der Verschiebung eines Metalles bei der Elektrolyse die Dissoziation desselben nach dem Schema



anzunehmen ist, lag es nahe, in Analogie dieser Dissoziation mit der eines Elektrolyten in wässriger Lösung zu vermuten, daß auch hier bei sinkender Konzentration eines Metalles ein immer größerer Bruchteil des vorhandenen Metalles gespalten zu sein scheint. Zur weiteren Klärung dieser Verhältnisse haben wir Kupfer-Zinn-Legierungen mit steigenden Zusätzen von Wismut und Quecksilber-Natrium-Legierungen mit steigenden Zusätzen von Zinn als drittem Metall untersucht, erstere Legierung, weil das stark elektronegative Wismut in binären Legierungen beson-

¹ R. KREMANN, B. E. KORTH, E. I. SCHWARZ und W. PIWETZ, Monatsh. Chem. 53/54 (Wegscheider-Festschrift) 1929, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Iib) 139, Supplement 1929, S. 203.

² E. I. SCHWARZ, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 526, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Iib) 139, 1930, S. 296.

³ W. PIWETZ, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 71, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Iib) 139, 1930, S. 341.

ders hohe Effekte zeigt, die letzterwähnte ternäre Legierung als einer in dieser Hinsicht bislang noch nicht untersuchten tiefer schmelzenden ternären Legierung.

1. Die Elektrolyse von Kupfer-Zinn-Wismut-Legierungen.

Die Versuchsanordnung war im Prinzip dieselbe wie die in den vorerwähnten Arbeiten angegebene und hat sich dieselbe auch hier gut bewährt. Als Elektrolysiergefäße wurden wieder Schamottetröge von 20 cm Länge und nach unten konisch zulaufende Elektroden aus weichem Schmiedeeisen mit einem Durchmesser von 9—10 mm verwendet. Die Elektrolysen wurden in einem eigens dafür hergestellten Elektroofen durchgeführt. Die Versuchstemperatur betrug rund 1000° und wurde mit einem geeichten Platin-Rhodium-Thermoelement kontrolliert. Zwecks Herstellung der Legierungen wurden die beiden Metalle in einem unglasierten Tontiegel in erbsengroßen Stücken abwechselnd übereinander geschichtet, wobei zweckmäßig die oberste und unterste Schicht aus Zinn bestand, und im Elektroofen zunächst bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, dann unter einer Decksalzschiicht von Borax; trotzdem ist ein kleiner Zinnabbrand und etwas Schlackenbildung nicht zu vermeiden, weshalb etwas mehr als die berechnete Menge Zinn zur Herstellung der Legierung verwendet werden muß. Die Schmelze wurde eine Stunde lang auf etwa 1200° unter Umrühren mit einem Eisenstab erhitzt und nach kurzem Stehen auf eine kleine Blechplatte ausgegossen. Nach dem Erkalten wurde die Legierung in dünne Stücke gesägt und Proben von verschiedenen Stellen des hergestellten Blockes analysiert, um die Homogenität der Legierung festzustellen.

Es wurden drei Typen von Legierungen hergestellt, bei denen das Verhältnis der Hauptbestandteile Kupfer und Zinn ungefähr dasselbe blieb (50 : 50 Atomprozent), während der Wismutgehalt der Reihe nach rund 1, 5 und 10 Atomprozent betrug. Die drei Legierungen hatten — im Mittel aus drei Analysen — folgende Zusammensetzung:

Legierung A: Sn 63·71, Cu 33·80 und Bi 2·49 %⁴

„ B: Sn 57·99, Cu 31·37 „ Bi 10·64 %

„ C: Sn 51·50, Cu 27·68 „ Bi 20·82 %

Von diesen drei Legierungen wurden einzelne Stückchen in den Schamottetrögen lückenfrei zusammengeschmolzen und mit

⁴ Gewichtsprozent.

Decksalz bedeckt, der Reihe nach jeweils mit Stromdichten von 2.6—2.8 bzw. 3.6—4 bzw. 5.8—6.2 Ampere pro mm^2 elektrolysiert; die Dauer der Elektrolyse betrug immer vier Stunden, dann wurde, um Rückdiffusion zu vermeiden, unter Stromdurchgang erkalten gelassen. Von dem nach der Elektrolyse durch Zertrümmerung des Troges erhaltenen, blank geriebenen Metallfaden wurden einzelne in nach der Mitte zu größer werdenden Abständen entnommene Stücke analysiert. Die Analyse erfolgte durch Bestimmung der nach dem Lösen von etwa 0.5 g der fein zerkleinerten Legierung in 12—15 cm^3 Salpetersäure ($d = 1.2$) abgeschiedenen Metazinnsäure als SnO_2 , bzw. schnellelektrolytische Abscheidung von Kupfer, wobei in dem ammoniakalisch gemachten Filtrat der Niederschlag von Wismuthydroxyd nicht stört, dessen Menge dann schließlich abfiltriert und nach einmaligem Umlösen in heißer verdünnter Salpetersäure als Bi_2O_3 ermittelt wurde.

Da auf diesem Wege sehr gut stimmende Resultate erhalten wurden, wie einige Kontrollanalysen zeigten, führten wir die Bestimmung des Zinns nur bei den Analysen der Grundlegierungen durch und begnügten uns bei den Analysen der elektrolysierten Fadenteile mit der Berechnung des Zinns aus der Differenz.

Die Ergebnisse der Elektrolysenversuche sind in den folgenden Tabellen 1—9 wiedergegeben und in den Fig. 1—3 zahlenmäßig und graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

Elektrolyse einer Legierung mit ursprünglich 33.80 Gewichts% Cu und 2.49 Gewichts% Bi und einer Stromdichte von 2.8 Amp./ mm^2 .

Nr.	Länge mm	Einwaage g	Cu %	Bi %
1	12	0.5040	31.14	3.17
2	17	0.4072	31.04	3.31
3	24	0.4486	32.26	3.04
4	30	0.5925	32.50	3.18
5	34	0.4766	33.90	2.48
6	30	0.6102	34.02	2.40
7	24	0.5816	35.44	2.09
8	15	0.5112	35.99	1.95

relativer Elektrolyseneffekt für Cu = 4.85%, für Bi = 1.22%

absoluter „ „ Cu = 14.35%, „ Bi = 49.00%

Tabelle 2.

Elektrolyse einer Legierung mit 33·80% Cu und 2·49% Bi und einer Stromdichte 3·8 Amp./mm².

Nr.	Länge mm	Einwaage g	Cu %	Bi %
1	1·4	0·4382	31·48	3·82
2	2·6	0·6270	32·17	3·07
3	2·2	0·5422	33·81	3·44
4	3·3	0·5771	34·43	2·51
5	3·0	0·3910	35·26	2·49
6	3·0	0·4276	35·72	1·96
7	2·5	0·4888	36·40	1·77
8	1·0	0·5523	36·84	2·18

relativer Elektrolyseeffekt für Cu = 5·36%, für Bi = 2·05%
absoluter „ „ Cu = 15·86%, „ Bi = 82·33%

Tabelle 3.

Elektrolyse einer Legierung mit ursprünglich 33·80% Cu und 2·49% Bi und einer Stromdichte von 6 Amp./mm².

Nr.	Länge mm	Einwaage g	Cu %	Bi %
1	15	0·4759	30·68	3·53
2	22	0·5386	30·87	3·39
3	33	0·4527	31·72	3·31
4	38	0·5118	33·91	2·76
5	26	0·4337	34·27	2·64
6	18	0·5679	36·01	1·88
7	23	0·5256	36·28	1·54
8	12	0·6148	36·46	1·37

relativer Elektrolyseeffekt für Cu = 5·78%, für Bi = 2·16%
absoluter „ „ Cu = 17·10%, „ Bi = 86·75%

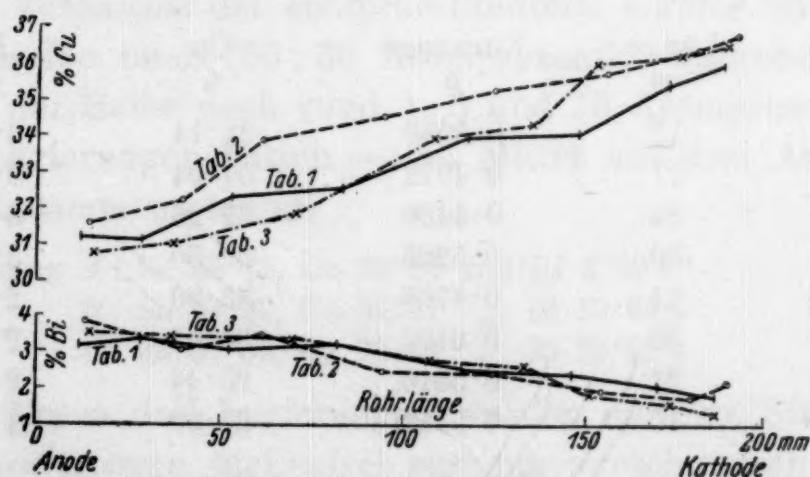


Fig. 1.

Tabelle 4.

Elektrolyse einer Legierung mit 31·37% Cu und 10·64% Bi und einer Stromdichte von 2·8 Amp./mm².

Nr.	Länge mm	Einwaage g	Cu %	Bi %
1	10	0·2890	11·68	29·21
2	22	0·2854	11·51	29·75
3	27	0·3214	11·13	29·81
4	28	0·4378	10·56	31·06
5	37	0·3992	10·35	31·36
6	34	0·4960	10·02	32·88
7	16	0·4344	9·45	33·66
8	11	0·3682	9·39	33·84

relativer Elektrolyseeffekt für Cu = 4·63%, für Bi = 2·29%
absoluter „ „ Cu = 14·76%, „ Bi = 21·52%

Tabelle 5.

Elektrolyse einer Legierung mit ursprünglich 31·37% Cu und 10·64% Bi und einer Stromdichte von 3·6 Amp./mm².

Nr.	Länge mm	Einwaage g	Cu %	Bi %
1	13	0·3616	28·29	12·09
2	17	0·4723	28·28	11·89
3	21	0·4419	29·25	11·53
4	19	0·5068	29·92	11·60
5	35	0·3992	30·61	10·95
6	29	0·6228	32·39	10·11
7	48	0·4677	33·53	9·02
8	8	0·5568	34·27	9·27

relativer Elektrolyseeffekt für Cu = 5·99%, für Bi = 3·07%
absoluter „ „ Cu = 19·09%, „ Bi = 28·85%

Tabelle 6.

Elektrolyse einer Legierung mit ursprünglich 27·68% Cu und 20·82% Bi und einer Stromdichte von 5·8 Amp./mm².

Nr.	Länge mm	Einwaage g	Cu %	Bi %
1	10	0·3794	24·19	24·22
2	17	0·4886	25·31	23·81
3	23	0·4591	28·11	23·02
4	33	0·5247	28·09	22·69
5	34	0·4968	28·86	20·08
6	24	0·4640	31·63	18·61
7	30	0·5108	31·37	18·48

relativer Elektrolyseeffekt für Cu = 7·44%, für Bi = 5·74%
absoluter „ „ Cu = 26·88%, „ Bi = 27·57%

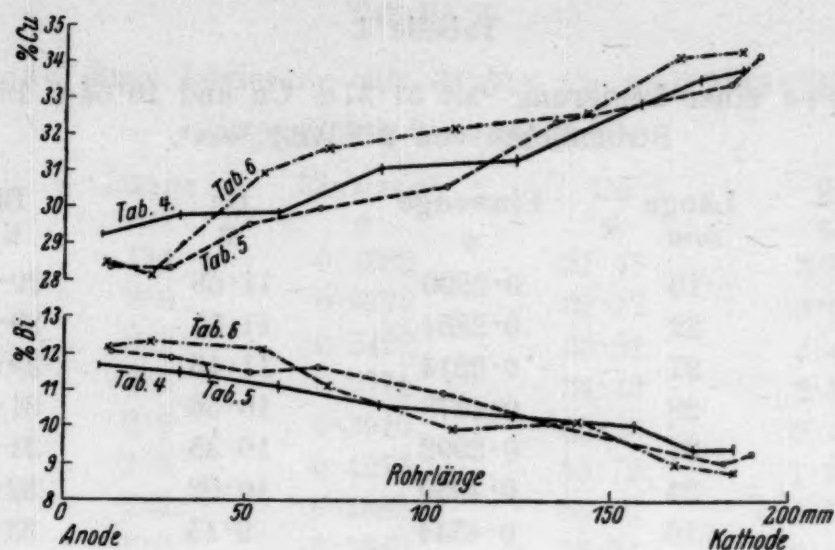


Fig. 2.

Tabelle 7.

Elektrolyse einer Legierung mit ursprünglich 27·68% Cu und 20·82% Bi und einer Stromdichte von 2·6 Amp./mm².

Nr.	Länge mm	Einwaage g	Cu %	Bi %
1	12	0·4722	24·58	23·12
2	16	0·6166	24·63	22·08
3	38	0·5823	26·47	21·39
4	32	0·6321	26·31	21·42
5	32	0·5447	26·52	20·48
6	30	0·4982	29·31	20·58
7	16	0·5336	29·20	19·07
8	12	0·5781	30·05	18·94

relativer Elektrolyseeffekt für Cu = 5·47%, für Bi = 4·18%
absoluter „ „ Cu = 19·76%, „ Bi = 20·08%

Tabelle 8.

Elektrolyse einer Legierung mit 27·68% Cu und 20·82% Bi und einer Stromdichte von 4 Amp./mm².

Nr.	Länge mm	Einwaage g	Cu %	Bi %
1	11	0·4382	24·07	23·66
2	14	0·5546	24·84	23·86
3	15	0·5276	25·07	20·97
4	28	0·6461	26·95	21·92
5	48	0·4711	29·03	21·77
6	29	0·5357	29·77	21·43
7	22	0·6002	30·51	19·17
8	19	0·5988	30·83	18·60

relativer Elektrolyseeffekt für Cu = 6·76%, für Bi = 5·26%
absoluter „ „ Cu = 24·42%, „ Bi = 25·26%

Tabelle 9.

Elektrolyse von Legierungen mit 31.37% und 10.64% Bi und einer Stromdichte von 6.2 Amp./mm².

Nr.	Länge mm	Einwaage g	Cu %	Bi %
1	12	0.5370	28.42	12.16
2	12	0.2964	28.11	12.34
3	31	0.4380	30.88	12.08
4	17	0.3662	31.52	11.11
5	35	0.4328	32.27	9.98
6	35	0.3672	32.58	10.14
7	26	0.5174	34.18	8.95
8	17	0.4826	34.34	8.76
relativer Elektrolyseeffekt für Cu = 6.23%, für Bi = 3.58%				
absoluter „ „ Cu = 25.00%, „ Bi = 34.43%				

Als relativer Effekt wird die Konzentrationsdifferenz des Metalles zwischen Anode und Kathode bezeichnet, während der absolute Effekt angibt, welcher Bruchteil des betreffenden Metalls durch den Strom transportiert wurde. Es ist also:

$$\text{Absoluter Effekt in \%} = \frac{\text{relativer Effekt in \%}}{\text{Konzentration in \%}} \times 100.$$

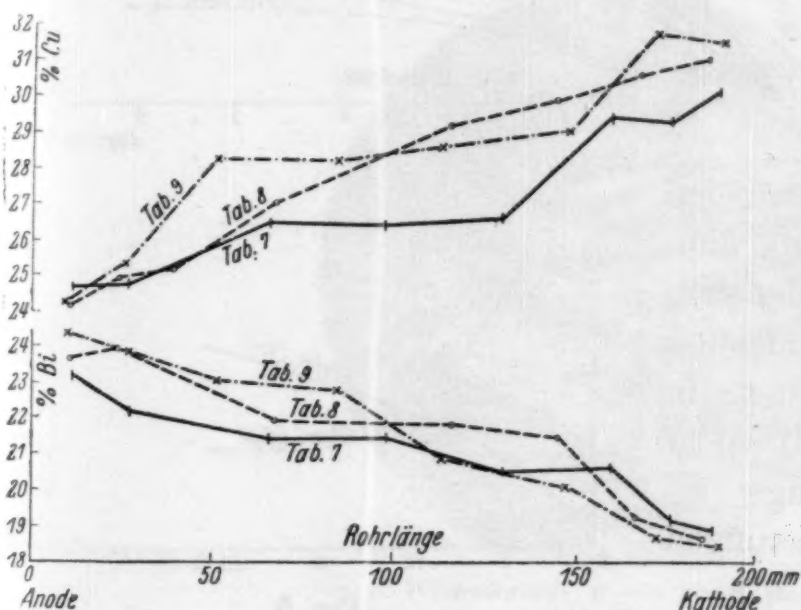


Fig. 3.

In den Tabellen ist das Stück mit der niedersten Nummer der Anode, das mit der höchsten der Kathode am nächsten. In unmittelbarer Nähe der Elektroden war der Abbrand sehr stark, so daß erst im Abstand von mindestens 1 cm von diesen die ersten Proben zur Analyse verwendet werden konnten.

In den Fig. 1—3 sind die Verschiebungseffekte von Kupfer und Wismut für je einen Legierungstyp bei drei verschiedenen Stromdichten aufgezeichnet, wobei sich links immer das Anodenrechts das Kathodenende befindet. Wir sehen, daß entsprechend der Spannungsreihe das Kupfer an der Kathode, das Wismut an der Anode sich anreichert. Fig. 4 bringt die Abhängigkeit der relativen und absoluten Effekte des Wismuts von der Stromdichte, wobei diese als Abzissen, die Effekte als Ordinaten auf-

getragen erscheinen. Das Bild zeigt, daß eine weitere Steigerung der Stromdichte, wenn sie überhaupt durchführbar wäre, keine wesentliche Steigerung der Elektrolyseneffekte mit sich bringen würde, d. h. daß der maximale Effekt fast erreicht ist. Fig. 5 endlich zeigt die Änderung der maximalen absoluten bzw. relativen Effekte von Wismut mit der Konzentration. Bei abnehmender Konzentration fällt naturgemäß der relative Effekt, die Konzentrationsdifferenz an den Elektroden; der absolute Effekt aber nimmt zu, d. h. je weniger von der dritten Komponente vorhanden ist, ein desto größerer Bruchteil derselben wird durch den Strom verschoben, ganz ähnlich wie das bezüglich der dritten in geringerer Konzentration vorhandenen Komponente in anderen in dieser Hinsicht untersuchten, eingangs erwähnten ternären Legierungen der Fall ist.

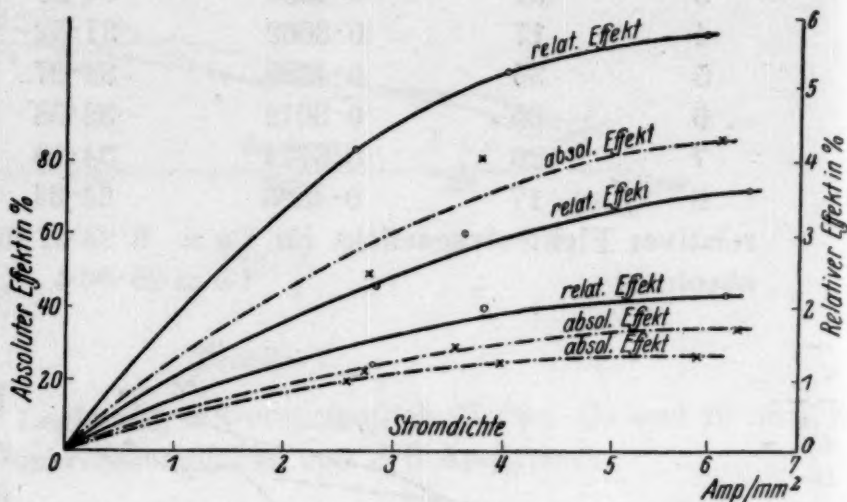


Fig. 4.

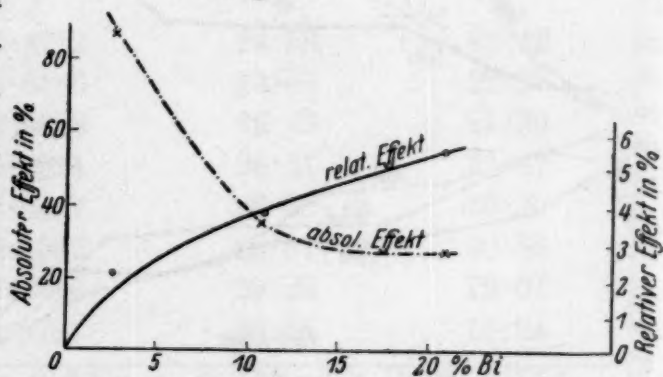


Fig. 5.

2. Die metallographische Untersuchung der durch Elektrolyse eintretenden Änderung der Zusammensetzung und Struktur von ternären Wismutbronzen.

Die reliefpolierten Schliffe der einzelnen Legierungen sind in den folgenden Figuren für eine Vergrößerung von 108:1 wiedergegeben. Die Bilder 1—3 zeigen der Reihe nach die Schliffe der drei Grundlegierungen A (Bi 2.49%, Cu 33.80%, Sn 63.71%), B (Bi 10.64%, Cu 31.37%, Sn 57.99%) und C (Bi 20.82%, Cu 27.68%, Sn 51.50%).

Wir sehen, daß in den Bronzen steigender Wismutgehalt zur Häufung und unregelmäßigen Verteilung der härteren Gefügebestandteile führt, ähnlich, wie es bei steigendem Bleigehalt

TAFEL I.



Fig. 1. Wismutbronze *A* mit 2.49 % Bi, unelektrolysiert.

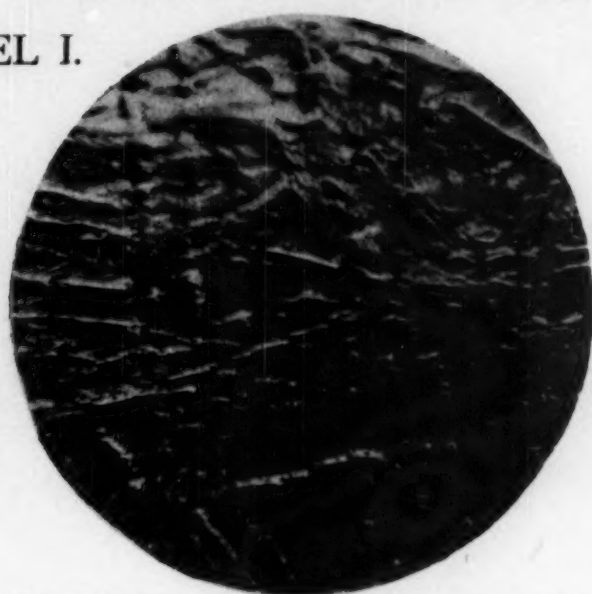


Fig. 2. Wismutbronze *B* mit 10.64 % Bi, unelektrolysiert.



Fig. 3. Wismutbronze *C* mit 20.8 % Bi, unelektrolysiert.

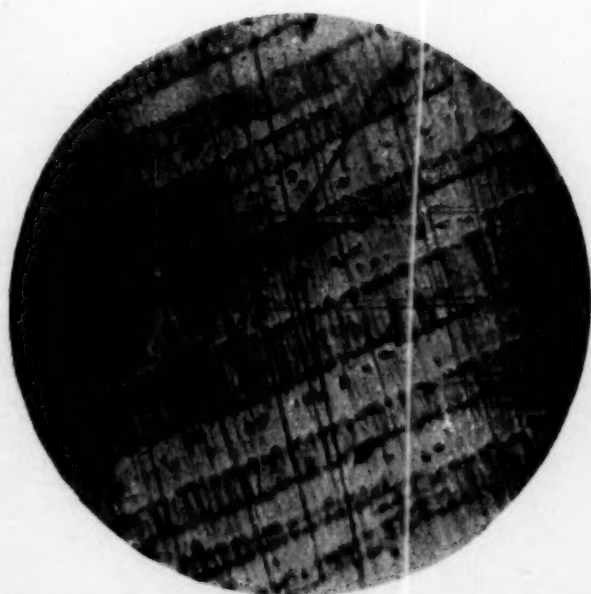


Fig. 4. Anodenstück einer ursprünglich 2.49 % Bi enthaltenden Wismutbronze nach Elektrolyse mit einer Stromdichte von 2.8 Amp./mm².

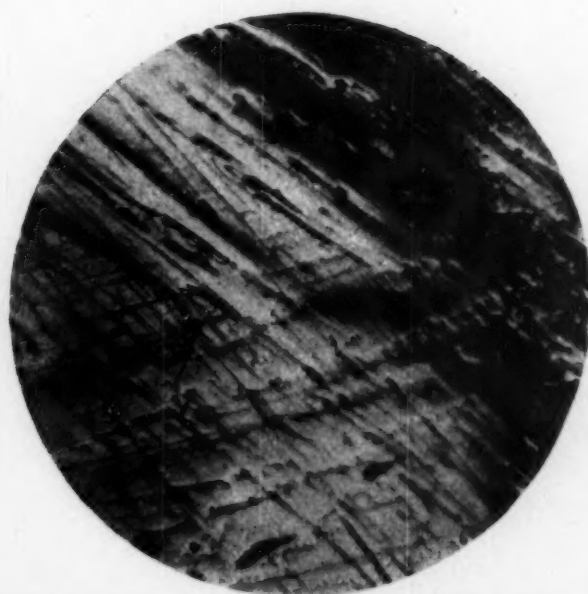


Fig. 5. Kathodenstück einer ursprünglich 2.49 % Bi enthaltenden Wismutbronze nach Elektrolyse mit einer Stromdichte von 2.8 Amp./mm².

RO

Fig.
Bi
lyse

Fig.
entha
n
Mo

TAFEL II.



Fig. 7. Anodenstück einer ursprünglich 10.64 % Bi enthaltenden Wismutbronze *B* nach Elektrolyse mit einer Stromdichte von 2.8 Amp./mm².

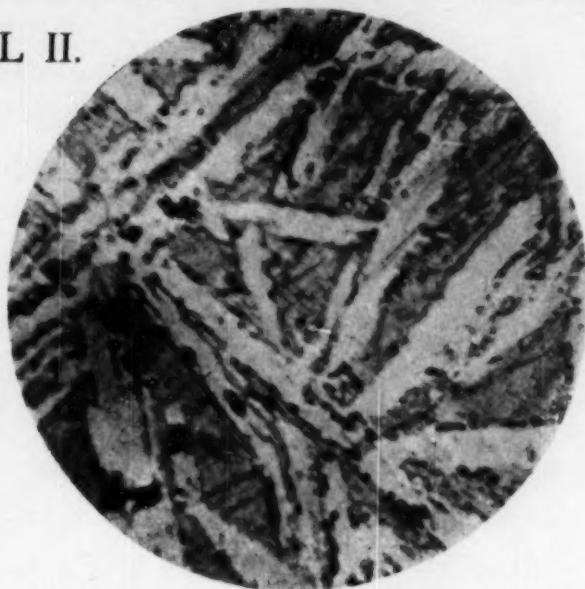


Fig. 8. Kathodenstück einer ursprünglich 10.64 % Bi enthaltenden Wismutbronze *B* nach Elektrolyse mit einer Stromdichte von 2.8 Amp./mm².



Fig. 6. Anodenstück einer ursprünglich 2.49 % Bi enthaltenden Wismutbronze nach Elektrolyse mit einer Stromdichte von 3.8 Amp./mm².

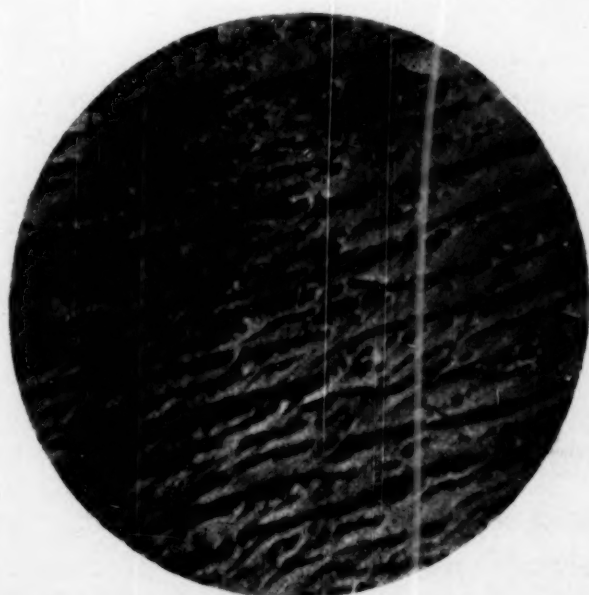


Fig. 9. Anodenstück einer ursprünglich 10.6 % Bi enthaltenden Wismutbronze *B* nach Elektrolyse mit einer Stromdichte von 6.2 Amp./mm².

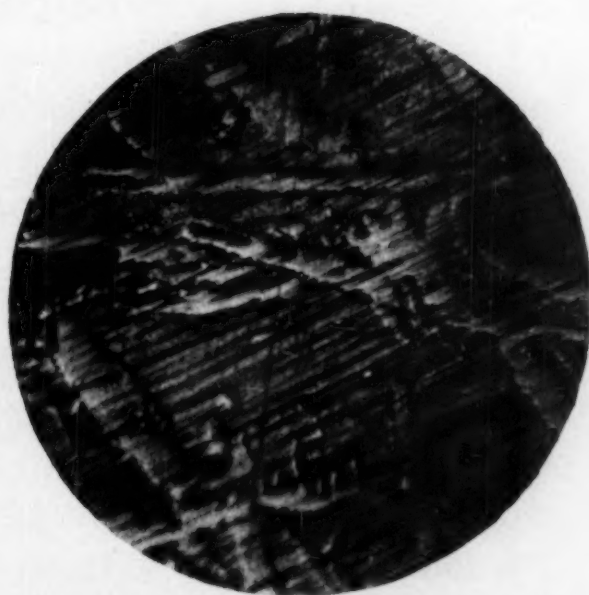


Fig. 10. Kathodenstück einer ursprünglich 10.6 % Bi enthaltenden Wismutbronze *B* nach Elektrolyse mit einer Stromdichte von 6.2 Amp./mm².

de
An
na
ze
we
An
de
me
gl
mi
br
vo
W
du
Au
Fi
ni

3.

Ve
tri
Zin
de
mi
wo
ten
gie
du
Ka
set
ste

na
Lä
50
vo
no
dil

der Fall ist. Schon die beiden Bilder 4 und 5, die sich auf ein Anoden- bzw. Kathodenstück einer 2·49%igen Wismutbronze (*A*) nach Elektrolyse mit einer Stromdichte von 2·8 Amp./mm² beziehen, zeigen, daß im Gefügebild der elektrolysierten Legierungen weniger die analytisch festgestellte Wismutanreicherung an der Anode durch stärkere Häufung und unregelmäßigere Verteilung der härteren Gefügebestandteile zum Ausdruck kommt, als vielmehr eine „Richtung“ derselben in den Anodenstücken eintritt. Das gleiche ist grundsätzlich der Fall in den Anodenstücken einer mit einer Stromdichte von 3·8 Amp./mm² elektrolysierten Wismutbronze *A* mit 2·49% Bi (Fig. 6) und einer mit einer Stromdichte von 2·8 Ampere (Fig. 7) bzw. 6·2 Ampere (Fig. 9) elektrolysierten Wismutbronze (*B*) mit 10·64% Bi, wenngleich in einzelnen Fällen durch Lunkerbildung, z. B. in Fig. 7, das Bild nicht so klar zum Ausdruck kommt. In den korrespondierenden Kathodenstücken, Fig. 5, 8 und 10, macht sich eine solche Richtung der Kristalle nicht oder nur in untergeordnetem Maße bemerkbar.

3. Die Elektrolyse der ternären Legierungen von Quecksilber-Natrium-Zinn.

Es wurden vier Amalgame untersucht, bei welchen das Verhältnis der beiden Hauptkomponenten Quecksilber und Natrium dasselbe blieb, während die Menge der dritten Komponente Zinn von 0·52 bis 4·79 Gewichtsprozent anstieg. Die Darstellung der Amalgame geschah durch Zusammenschmelzen von Natrium mit einem entsprechenden Zinnamalgam im Wasserstoffstrom, wodurch eine Verringerung der Reaktionswärme und der Schmelztemperatur wie eine größere Homogenität der erstarrten Legierung erzielt wurde. Die Elektrolysen wurden in Glaskapillaren durchgeführt und vor der Elektrolyse an beiden Enden der Kapillare Stücke abgeschnitten und analysiert, um die Zusammensetzung der Legierung sowie den gleichmäßigen Einzug festzustellen.

Zur Analyse wurden die einzelnen Stücke, in die die Kapillare nach der Elektrolyse zerschnitten wurde (9 bis 10 von je rund 2 cm Länge), gewogen und in Kolben oder Bechergläser mit zirka 50 cm³ destilliertem Wasser gebracht, wobei das Natrium nach vollständigem Umsatz zu Natriumhydroxyd titrimetrisch mit 0·1 normaler Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator bestimmt wurde. Im zurückbleibenden Metalltropfen, der

das Quecksilber und die kleineren Mengen Zinn enthielt, wurde letzteres mikroanalytisch nach F. EMICH bestimmt, u. zw. wurde der Tropfen in einen mit einer Glaskugel bedeckten tarierten Porzellantiegel gebracht, und 1—2 cm^3 konzentrierter Salpetersäure zufließen gelassen. Nach zwei Stunden spült man die Glaskugel mit Wasser ab, erwärmt zwecks vollständiger Umwandlung von Zinn in Metazinnsäure vorsichtig über kleiner Flamme und filtriert den Niederschlag noch warm durch ein Quarzfilterstäbchen mit Asbestfilterschicht durch vorsichtiges Absaugen, dann wäscht man mehrere Male mit je 1—2 cm^3 verdünnter Salpetersäure, trocknet 5 Minuten im Trockenschrank bei 110° und glüht dann 10 Minuten im elektrischen Tiegelofen bei zirka 800°. Die Gewichtszunahme von Tiegel plus Stäbchen gibt die vorhandene Menge SnO_2 an.

Die Bedingungen bei den Elektrolysen waren die folgenden: Die Länge der Kapillaren betrug 20 cm, der Querschnitt 1.13 bis 1.54 mm^2 ⁵. Die Dauer der Elektrolysen betrug 20 Stunden, die Temperatur 240° und die Stromdichte 6 Amp./ mm^2 .

Tabelle 10.

Elektrolyse einer Hg-Na-Sn-Legierung mit 36.28% Na und 0.52% Sn

Nr.	Legierung g	Glas g mm	Na %	Sn %
1	0.1165	1.3733 20	30.02	0.41
2	0.1221	1.4843 22	32.07	0.40
3	0.1240	1.5009 22	33.95	0.46
4	0.1281	1.5461 23	36.23	0.51
5	0.1275	1.5218 23	38.41	0.57
6	0.1352	1.6023 24	41.52	0.65
7	0.1310	1.5899 24	40.17	0.58
8	0.1226	1.4772 22	42.04	0.69
9	0.1104	1.3540 20	43.70	0.69

relativer Elektrolyseneffekt für Na = 13.68%, für Sn = 0.28%

absoluter „ „ Na = 37.71%, „ Sn = 53.85%

Tabelle 11.

Elektrolyse einer Hg-Na-Sn-Legierung mit 35.78% Na und 1.07% Sn.

Nr.	Legierung g	Glas g mm	HCl cm^3	Sn %
1	0.1144	1.2326 20	14.35	0.86
2	0.1251	1.3616 22	16.78	0.97
3	0.1299	1.4046 23	17.55	0.95

⁵ Bei der zinnärmsten Legierung mußte der verhältnismäßig große Querschnitt von 1.54 mm^2 genommen werden, da sonst die auf ein zu analysierendes Stückchen entfallenden Zinnmengen zu gering gewesen wären.

(zu Tabelle 11)

Nr.	Legierung g	Glas g mm	Na %	Sn %
4	0·1357	1·4810 24	19·97	0·98
5	0·1270	1·3832 23	19·87	1·02
6	0·1366	1·4917 24	22·70	1·10
7	0·1304	1·4578 24	22·78	1·10
8	0·1088	1·2209 20	19·77	1·29
9	0·1072	1·2174 20	20·25	1·31

relativer Elektrolyseneffekt für Na = 14·61 %, für Sn = 0·45 %

absoluter „ „ Na = 40·83 %, „ Sn = 42·06 %

Tabelle 12.

Elektrolyse einer Hg-Na-Sn-Legierung mit 34·44 % Na und 2·23 % Sn.

Nr.	Legierung g	Glas g mm	Na %	Sn %
1	0·1008	1·1868 18	27·64	1·82
2	0·1046	1·2614 19	29·51	1·93
3	0·1104	1·3227 20	31·27	2·00
4	0·1197	1·4585 22	32·95	2·10
5	0·1362	1·6008 24	34·26	2·17
6	0·1141	1·3427 20	35·69	2·25
7	0·1202	1·4637 22	37·01	2·36
8	0·1077	1·3109 20	38·81	2·48
9	0·0983	1·1990 18	40·46	2·59
10	0·0955	1·1474 17	42·00	2·69

relativer Elektrolyseneffekt für Na = 14·36 %, für Sn = 0·87 %

absoluter „ „ Na = 41·70 %, „ Sn = 39·02 %

Tabelle 13.

Elektrolyse einer Hg-Na-Sn-Legierung mit 34·98 % Na und 4·79 % Sn.

Nr.	Legierung g	Glas g mm	Na %	Sn %
1	0·1069	0·9545 18	27·57	4·12
2	0·1044	0·9991 18	29·36	4·31
3	0·1086	1·0992 20	32·01	4·50
4	0·1128	1·2294 22	33·39	4·62
5	0·1327	1·3616 24	34·71	4·81
6	0·1055	1·2250 22	36·48	4·95
7	0·0938	1·1044 20	37·74	5·17
8	0·0914	1·0736 20	39·51	5·37
9	0·0762	0·9607 18	40·86	5·42
10	0·0760	0·9878 18	42·75	5·60

relativer Elektrolyseneffekt für Na = 15·18 %, für Sn = 1·48 %

absoluter „ „ Na = 43·40 %, „ Sn = 30·90 %

Die Resultate sind in den vorstehenden Tabellen 10—13 wiedergegeben und in den Fig. 6 und 7 graphisch dargestellt. Fig. 6 zeigt die Konzentrationsverschiebungen des Zinns, Fig. 7 die des Natriums in den vier untersuchten Legierungen. Beide Metalle reichern sich bei der Elektrolyse an der Kathode an. Es zeigte sich, daß die Verschiebung des Natriums in allen Fällen fast dieselbe war, während, wie aus Fig. 8 ersichtlich, in der die Abhängigkeit der absoluten und relativen Zinneffekte von der Konzentration dargestellt ist, der relative Effekt des Zinns mit steigender Konzentration zunahm, der absolute, d. i. der durch die Konzentration dividierte Zinneffekt jedoch mit steigender Konzentration des Zinns abnahm. D. h. also, daß vom Zinn bei geringerer Konzentration desselben ein größerer Bruchteil des vorhandenen Metalles transportiert wird als bei höherer Konzentration, wie dies in allen bisher untersuchten Fällen bezüglich der in geringerer Konzentration vorhandenen dritten Komponente ternärer Legierungen der Fall war.

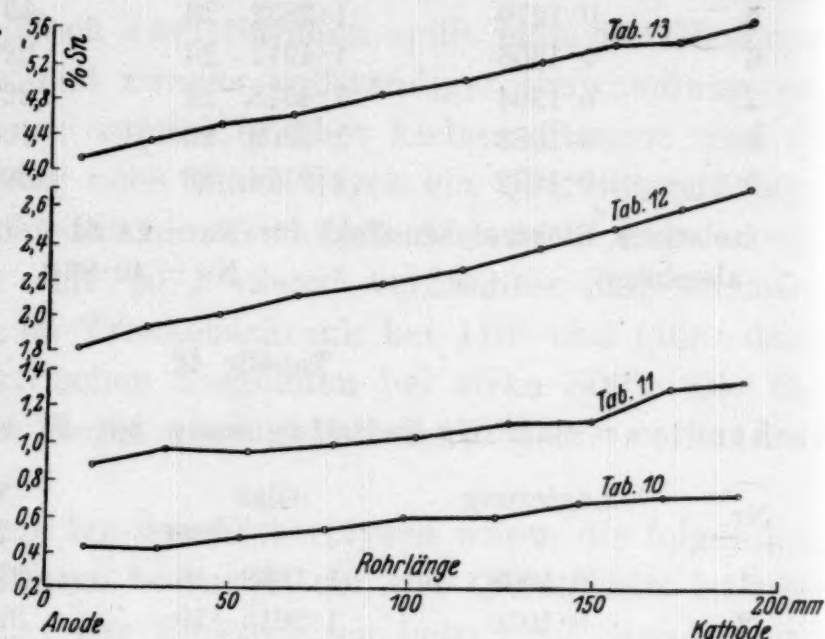


Fig. 6.

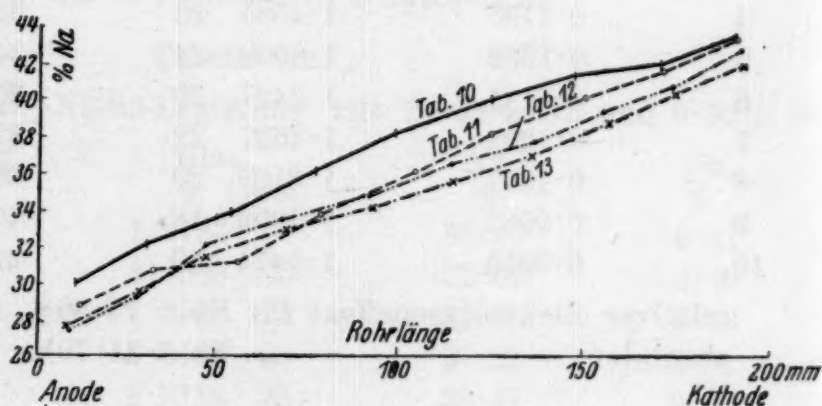


Fig. 7.

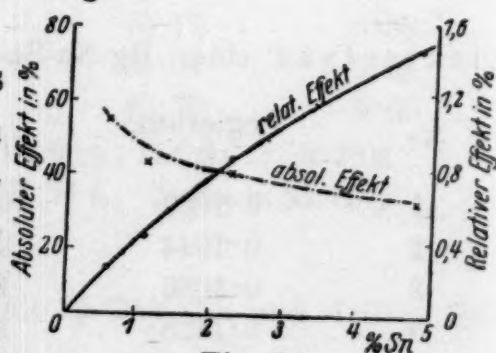


Fig. 8.

Versuche über den Einfluß der sogenannten „Isoölsäure“ auf den Vorgang der Fetthärtung vom Standpunkt der Phasenlehre

Von

WILHELM KOCZY und FRANZ GRIENGL

(Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz)

(Mit 29 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1930)

Die Fetthydrierung, die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Bestandteile der Fette durch Katalysatoren, kann entweder so durchgeführt werden, daß keine Verseifung eintritt, wie z. B. bei den Speisefetten, oder unter gleichzeitiger Verseifung, und führt in letzterem Falle zu einem Gemisch von Fettsäuren.

Die Fetthärtung wird natürlich nicht bis zur quantitativen Umwandlung der ungesättigten Säuren in gesättigte durchgeführt, sondern nur teilweise je nach der Verwendungsart bis zu einem verschiedenen Grade.

Außer der Anlagerung von Wasserstoff an die ungesättigten Fettsäuren erfolgt im Verlauf des Fetthärtungsprozesses einerseits noch eine Anlagerung von Wasser z. B. an die Ölsäure, andererseits kann sich diese in andere Isomere, z. B. die Elaidinsäure und besonders in „Isoölsäure“, umlagern.

Diese Stoffe haben höhere Schmelzpunkte als die reine Ölsäure und wirken so an der Härtung mit. Die in halb gehärteten Fetten auftretende Isoölsäure wird bei vollständiger Härtung natürlich in Stearinsäure übergeführt und kommt in natürlichen Fetten überhaupt nicht oder nur in ganz geringfügigen Mengen vor.

Diese aus gehärteten Fetten bzw. auch durch Synthese gewonnene Isoölsäure ist aber keinesfalls ein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge verschiedener isomerer Ölsäuren und Oxy-stearinsäuren.

Während nun mehr oder weniger exakt die Zustandsdiagramme der Hauptbestandteile der wichtigsten Fette und Öle, von Tripalmitin, Tristearin und Triolein bzw. der entsprechenden

drei Säuren, in binärer und ternärer Kombination bekannt sind, ist dies bezüglich der isomeren „Isoölsäure“ nicht der Fall. Es liegt nun scheinbar seitens der Praxis ein gewisses Interesse vor, die entsprechenden Zustandsdiagramme zu kennen bzw. im besonderen den Verlauf der Fetthärtung durch Aufnahme entsprechender polynärer Zustandsdiagramme phasentheoretisch verfolgen zu können unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der beim Fetthärtungsprozeß sich bildenden Isoölsäure. Denn die Portsmouth - Virginia - Cotton - Oil - Refining Corporation wandte sich an Prof. Dr. KREMANN mit dem Vorschlage, diese Fragen im Grazer Physikalisch-chemischen Institute einer Untersuchung zu unterziehen. Prof. Dr. KREMANN hat uns nun veranlaßt, die einschlägigen Arbeiten durchzuführen, und wir möchten ihm an dieser Stelle für seine Unterstützung während unserer Arbeit herzlichst danken.

Das uns seitens der Portsmouth-Cotton-Oil-Refining Corporation zur Verfügung gestellte unverseifte, nicht hydrogenisierte amerikanische Baumwollsamensöl (A) hatte im Durchschnitt folgende Zusammensetzung bzw. charakteristische Daten:

Gesättigte Säuren (%):	23·3	Ungesättigte Säuren (%):	
Palmitinsäure	20·9	Ölsäure	29·18
Stearinsäure	1·81	Linolsäure	42·82
Arachinsäure	0·1		
Myristinsäure	0·49		

Säurezahl 0·1, Jodzahl 108·2, Verseifungszahl 195·0, Unverseifbares (%) 0·9, Spezifisches Gewicht 0·923.

Das hydrogenisierte Öl (B) zeigt nach Angaben der amerikanischen Firma folgende Charakteristika und Zusammensetzung:

Ungesättigte Säuren:		Gesättigte Säuren:	
Ölsäure	51·12 %	Stearinsäure	7·18 %
Linolsäure	7·9 %	Palmitinsäure	20·9 %
Isoölsäure	12·9 %		

Freie Fettsäuren 0·08 Jodzahl 68·40 Spezifisches Gewicht 0·835

Man sieht, daß es sich hier um eine Hydrierung ohne gleichzeitige Verseifung handelt, da die Säurezahl gleich blieb und die Härtung vornehmlich durch die Umwandlung von Linolsäure in Ölsäure und zum Teil in Isoölsäure erfolgt sein soll. Relativ wenig ist der Gehalt an Stearinsäure angestiegen und der Gehalt an Palmitinsäure ist naturgemäß konstant geblieben. Die zur Verseifung als Säuren benannten Stoffe sind in Wirklich-

keit natürlich Ester. Wir haben durch Aufnahme eines pseudobinären Systems mit dem von der amerikanischen Firma zur Verfügung gestellten, nichthydrogenisierten Baumwollsaamenöl einerseits, dem hydrogenisierten Produkt anderseits versucht, eine „Betriebskurve“ zu realisieren. Denn ein solches pseudobinäres System wird im Verlaufe des Hydrierungsprozesses durchlaufen und gestattet, aus dem Schmelzpunkt der hydrierten Charge den Grad der Hydrierung abzuleiten.

Es wäre nun von Interesse gewesen, ungefähr das gleiche pseudobinäre Modellsystem aufzubauen mit Komponenten, die annähernd aus den gleichen Stoffen synthetisch zusammengesetzt sind wie das hydrierte und das nichthydrierte Fett.

Die Schwierigkeiten aber, die sich der Darstellung der Isoölsäure entgegenstellen, sind noch erheblich größere und kaum zu überwinden, wenn man die bei der Fetthärtung sich bildenden Tri-Ester der „Isoölsäure“ darstellen und untersuchen wollte.

Wir haben daher darauf verzichtet, ein pseudobinäres Modellsystem des unhydrierten und hydrierten Baumwollsaamenöls aus den entsprechenden Estern aufzubauen, sondern uns damit begnügt, ein Modellsystem für den Fall zu bearbeiten, daß das Baumwollsaamenöl zuerst verseift und entglyzerinisiert und dann erst hydriert wird, also das Modellsystem der Hydrierung eines Fettsäuregemisches, wie es ungefähr der Zusammensetzung des verseiften Baumwollsaamenöls entsprechen würde.

1. Die Charakteristik und Darstellung der sogenannten „Isoölsäure“.

Die von SAYTZEFF zuerst dargestellte und benannte Isoölsäure vom Schmelzpunkt 44—45° kann nach ihm entweder aus Oxystearinsäure¹ oder aus Jodstearinsäure² gewonnen werden. Da die Ausbeute nach diesen Verfahren eine sehr schlechte ist, haben wir die Isoölsäure vornehmlich nach dem von Rudolf Benedikt veröffentlichten³ MAX v. SCHMIDTSCHEN Verfahren dargestellt.

Die so gewonnene Isoölsäure zeigte, was für unsere wei-

¹ J. prakt. Chem. 35, 1887, S. 369.

² J. prakt. Chem. 37, 1888, S. 269.

³ Monatsh. Chem. 11, 1890, S. 71, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 99, 1890, S. 71.

teren Ausführungen von Wichtigkeit ist, praktisch den gleichen Schmelzpunkt wie die von SAYTZEFF dargestellte Isoölsäure. Beide Isoölsäuren sind aber keinesfalls reine einheitliche Stoffe, sondern Gemenge, u. zw. die SAYTZEFFSCHE Isoölsäure nach ARMAND und POSTERNAK⁴ ein Gemenge von Isomeren der Ölsäure, während das SCHMIDTSCHES Verfahren nach Angaben von BENEDIKT durch Reinigung über das Natron- und Zinksalz bis 70% reine Isoölsäure vom Schmelzpunkt 42° und Stearolakton liefert. Auch JEGOROW⁵ hat eine Isoölsäure vom Schmelzpunkt 42° dargestellt.

In der neuesten Zeit hat F. H. BAUER⁶, der sich mit der Umlagerung und Umwandlung der Ölsäure befaßte, festgestellt, daß die nach dem SCHMIDTSCHEN Verfahren dargestellte Isoölsäure ein Gemenge von 10, 11-Isoölsäure, Stearolakton und Oxystearinsäure vom Schmelzpunkt 42° darstellt.

Wir sehen also, daß die nach diesen Verfahren dargestellten, als „Isoölsäure“ bezeichneten Gemenge artenähnlich zusammengesetzt sind. Etwas anders aber scheint die von MOORE⁷ dargestellte Isoölsäure vom Schmelzpunkt 34—36° zusammengesetzt zu sein, die ein Gemenge von Elaidinsäure mit fester 11, 12-Ölsäure und fester 10, 11-Ölsäure sein soll. Auch von PONZIO⁸ und LE SUEUR⁹ wurden in dem Gemenge gewöhnliche 9, 10-Elaidinsäure, gewöhnliche Ölsäure, 8, 9-Elaidinsäure neben Oxystearinsäure festgestellt, ohne daß die prozentuelle Zusammensetzung dieser Komponenten ermittelt werden konnte.

Der bekannte Fettfachmann D. J. P. TREUB¹⁰ in Gouda, Holland, hatte die Güte uns mitzuteilen, daß auch er sich vergeblich bemüht hatte, Isoölsäure darzustellen, indem das mit schlechter Ausbeute gewonnene Endprodukt sicher ein Gemenge von Hydroxystearinsäuren und einer oder mehrerer Isolsäuren darstellt.

Nach einer weiteren brieflichen Mitteilung von Prof. BOESEKEN¹⁰ in Delft besteht die sogenannte Isoölsäure in Wirklichkeit nicht als reine Säure. Man erhält durch Hydrierung der α -Eleostearinsäure

⁴ Compt. rend. 150, 1910, S. 1525.

⁵ J. prakt. Chem. 86, S. 539.

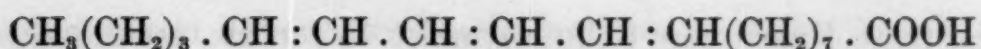
⁶ Chem. Ztg. 51, 1930, S. 490.

⁷ Journ. Indian Chem. Soc. 38, 1919, S. 320.

⁸ Gazz. chim. 34, II., 1903, S. 77.

⁹ Journ. chem. Soc. 85, 1904, S. 1708.

¹⁰ Wir möchten an dieser Stelle Herrn D. J. P. TREUB und Prof. BOESEKEN für ihre freundlichen brieflichen Mitteilungen bestens danken.



bis zur Aufnahme von vier Wasserstoffatomen der Hauptsache nach eine 11, 12-Ölsäure vom Schmelzpunkt 38° , die Herr BERTRAM, der sie zum erstenmal aus Rinderfett erhalten hatte, Naccensäure genannt hat.

Da nun beim Hydrieren der Fette, wie schon oben erwähnt, neben der Wasserstoffanlagerung und einer geringeren Wasseranlagerung an ungesättigte Fettsäuren sicher auch eine Umlagerung der Ölsäure in ein *Gemenge* höher schmelzender Isomeren statthat und nicht etwa Umlagerung in *eine* ganz bestimmte Elaidinsäure bzw. die oben erwähnte Naccensäure, schien es uns für das behandelte Problem ausreichend, ja richtiger, mit einem Gemenge von isomeren Ölsäuren zu operieren. Am idealsten wäre es hier, jenes Gemenge zu wählen, wie es bei der Fetthärtung entsteht. Ein solches aber aus der Reaktionsmasse der Hydrierung zu isolieren, schien nach den genannten Literaturangaben, sowie der Ansicht TREUBS sehr ungünstig.

Wir wählten daher als Komponente für unsere weiteren Versuche hauptsächlich ein Gemenge isomerer Fettsäuren, wie es der nach dem SCHMIDTSCHEN Verfahren gewonnenen Isoölsäure entspricht, und überzeugten uns mit Stichproben, daß die gleichen Versuchsergebnisse mit der nach SAYTZEFF aus Jodstearinsäure gewonnenen Isoölsäure erhalten werden.

Zur Darstellung nach dem MAX VON SCHMIDTSCHEN *Verfahren* wurden 100 g Ölsäure mit 10 g Chlorzink auf 185° so lange erhitzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure gekocht und, unter fließendem Wasser abgekühlt, erstarrt. Das Gemisch wurde dann noch heiß auf verdünnte Salzsäure gegossen und mittels Wasserdampfes so lange gekocht bzw. dieser Vorgang so lange wiederholt, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch Schwefelammon nicht mehr getrübt wurde.

Das Produkt wurde unter vermindertem Druck von 60 bis 80 mm destilliert und die kristallisierte Fraktion von 270 — 285° (letztere Temperatur darf nicht überschritten werden!) durch Aufstreichen auf Tonplatten von dem flüssigen Anteil befreit. Nur dann, wenn die feste Masse wiederholt aus Äther umkristallisiert, stets nur die erste Ausscheidung verwendet und diese über das Natron- und Zinksalz und durch neuerliches Umkristallisieren aus Alkohol und Äther gereinigt wurde, erhielten wir eine grobkristal-

linische feste Masse vom Schmelzpunkt 45° , u. zw. ist die Ausbeute größer und das Produkt reiner, wenn man stets nicht zu große Mengen, höchstens 200 g Ölsäure, verwendet.

Zur Isoölsäuredarstellung nach SAYTZEFF wurden 48 g Jodstearinsäure in alkoholische Ätzkalilösung (28.8 g KOH, 96 g Alkohol von 99%) gegossen, das Gemisch 24 Stunden stehen gelassen, dann einige Stunden am Wasserbad gekocht, der Alkohol abdestilliert und die restierende Kaliseife durch heiße verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Beim Umkristallisieren der abgeschiedenen Säure, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur fest wird, aus Äther unter Anwendung einer Kalziumchlorideiskältemischung, Reinigung des abgeschiedenen Niederschlages über das Natron- und Zinksalz, wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther eine feste Säure vom Schmelzpunkt 45° mit einer relativ geringen Ausbeute von 3% erhalten.

2. Die pseudobinären Zustandsdiagramme von „Isoölsäure SCHMIDT“ mit einer Reihe anderer Fettsäuren.

Die im Titel genannten Zustandsdiagramme sind als „pseudobinäre“ bezeichnet, weil die eine Komponente nach unseren früheren Darlegungen selbst ein Gemisch ist, wenn auch ihrerseits konstanter Zusammensetzung.

Theoretisch sollte bekanntlich im Gleichgewichtszustande der Schmelz- und Erstarrungspunkt einheitlicher Substanzen zusammenfallen und es sollte bei der Abkühlung einer Schmelze und bei dem Erhitzen des erstarrten Stoffes die identische Gleichgewichtstemperatur flüssig-fest auf den sogenannten Zeitabkühlungskurven als horizontales Stück sich kennzeichnen. Infolge Unterkühlungserscheinungen beobachtet man jedoch einerseits bei der Abkühlung infolge Überschreitungserscheinungen *tiefer* Erstarrungstemperaturen, andererseits bei der Erhitzung, wenn auch eine tatsächliche Überschreitung der Schmelztemperatur bislang nicht nachgewiesen wurde, aus Gründen mangelnder Wärmeleitfähigkeit einen Verlauf der Zeit-Erheizungskurven, der zu *höheren* beobachteten Schmelztemperaturen führt, als der idealen Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig entspricht. Man unterscheidet also bei bestimmten einheitlichen Stoffen, besonders z. B. bei Fettsäuren und Fettsäureestern, sowohl auf Grund von Zeitabkühlungskurven als bei der Schmelz- und Erstarrungspunktbestimmung im Röhrchen statt *einer* Gleichgewichtstemperatur

fest-flüssig einen höheren Schmelz- und einen tiefer liegenden Erstarrungspunkt.

Auch bei Zwei- und Mehrstoffmischungen werden wir Unterschiede zwischen vollständigem Schmelzen und beginnender Erstarrung einerseits bzw. beginnendem Schmelzen und vollständigem Erstarren anderseits, welche Wertepaare untereinander theoretisch ja zusammenfallen sollten, beobachten, u. zw. wird man mittels der Erhitzungsmethoden grundsätzlich das erstere Punktpaar, den Schmelzpunkt — wenn auch meist nach etwas höherer Temperatur verschoben — mit den Erstarrungsmethoden das zweite Punktpaar den Erstarrungspunkt — das letztere Punktpaar bei Unterkühlung bis zu mehr oder minder tieferen Temperaturen verschoben — bestimmen.

Diese „Schmelzpunkte“, vollständigem Schmelzen entsprechend, wurden durch Klarwerden größerer Mengen der Schmelze im Erstarrungspunktgefäß und nach BENSEMANN als die Temperatur des Fließens eines erstarrten Fetttröpfchens in einem kugelig aufgeblasenen Kapillarröhrchen bestimmt und erhielten wir nach beiden Methoden identische Werte. Die Erstarrungspunkte, vollständigem Erstarren entsprechend, wurden aus dem Haltepunkt bzw. Maximum der Temperatur nach Unterkühlung auf Zeitabkühlungskurven ermittelt, da auf diesen die Beginnpunkte der Kristallisation nicht zum Ausdruck kamen.

Sowohl die reinen Substanzen, als die binären oder polynären Gemische, deren prozentuelle Zusammensetzung so gewählt wurde, daß das Gesamtgewicht immer konstant blieb, wurden vorerst in einem kleinen Reagenzglas unter Rühren zu klarer Schmelze gebracht und dann bis zum nächsten Tag stehen gelassen, weil die Fette nach dem Umschmelzen nicht sofort wieder ihre reproduzierbaren Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte zeigen.

In jenen bei Fetten sehr häufig vorkommenden Fällen, wo z. B. infolge langsamer Kristallisationsgeschwindigkeit weder die primäre noch die sekundäre eutektische Kristallisation auf Zeitabkühlungskurven zu erkennen ist, muß man den Beginnpunkt des Schmelzens aus der „Erweichung“ und den Beginnpunkt des Erstarrens aus dem Auftreten von Trübung der Schmelze durch Kristalle ableiten, beides Methoden, die stark von der Subjektivität des Beobachters abhängige Werte geben. In den Zustandsdiagrammen, die die Abhängigkeit von den oben definierten Schmelz- und Erstarrungspunkten von der Konzentration gra-

phisch darstellen, kommen also je zwei Kurven in Frage, eine höheren Temperaturen entsprechende, die „Schmelzlinie“, und die tieferen Temperaturen entsprechende, die „Erstarrungslinie“. Für die Zeitabkühlungskurven wurde im Hinblick auf die Kostspieligkeit des Materials je 1 g reiner Substanz bzw. des Gemisches verwendet, nachdem Versuche an Mischungen von hydriertem und nichthydriertem Baumwollsaamenöl, über die wir im folgenden noch berichten wollen, gezeigt hatten, daß man grundsätzlich die gleichen Temperaturwerte erhält, ob man mit je 5 g oder je 1 g Substanz arbeitet.

In den Tabellen 1—4 sind die Versuchsergebnisse mit den pseudobinären Systemen der Isoölsäure „Schmidt“ bzw. „Saytzeff“ vom identischen Schmelzpunkt 45° einerseits, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure andererseits, wiedergegeben und in den Figuren 1—4 in bekannter Weise graphisch dargestellt.

Die Werte mit der Isoölsäure „Schmidt“ sind mit „o“, die mit der Isoölsäure Saytzeff mit „+“ eingetragen. Vergleichsweise haben wir auch noch die Systeme von Ölsäure mit Palmitin-, Stearin- und Linolsäure, bzw. von Linolsäure mit Palmitin- und Stearinsäure untersucht. Die diesbezüglichen Daten sind in den folgenden Tabellen 5—9 wiedergegeben und in Fig. 5—9 zur graphischen Darstellung gebracht.

Die verwendete Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure waren reinste Präparate von KAHLBAUM. Die Linolsäure erwies sich aber nicht als ganz rein, da sie eine Jodzahl ergab, die ihrerseits geringer war als der theoretische Wert von 181.22. Bei der Ölsäure wurde der Schmelzpunkt bei 14°, der Erstarrungspunkt bei 9° gefunden, in voller Übereinstimmung mit den Angaben von CARLINFANTI und LEVI-MALVANO¹¹ sowie nach den International Critical Tables, während die ältere Literatur¹² den Erstarrungspunkt mit 4° angibt.

Bei Betrachtung des gesamten in den Figuren 1—9 dargestellten Versuchsmaterials sieht man, daß die oben definierten Schmelz- und Erstarrungslinien im allgemeinen symbath und auch nur mit geringen Temperaturdifferenzen von 1—5° verlaufen. Größere Temperaturunterschiede und Abweichungen treten nur in

¹¹ Gazz. chim. ital. 39, II. 1909, S. 353.

¹² R. BENEDIKT, Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Auflage, Verlag Springer, 1897.

den Systemen bzw. Mischungen auf, die an der tiefer schmelzenden Fettsäure, Ölsäure bzw. Linolsäure reicher sind.

Unsere Linolsäure war nicht zum vollkommenen Erstarren zu bringen. Bei der Abkühlung belegen sich bei -8° die Wände des Proberöhrchens mit einer vollkommen festen Schicht, während die im Innern des Röhrchens befindliche Substanz noch dicksalbig ist. Durch rasches und kurzes Anwärmen dieser Schicht erhielten wir bei -12 bis -15° eine gleichmäßige schmalzartige Konsistenz der ganzen Probe und nahmen daher die Temperatur von -15° als den Erstarrungspunkt an. Die so zum Erstarren gebrachte Säure schmilzt dann erst bei 12° C.

Tabelle 1.
System Isoölsäure-Palmitinsäure.

Gewichts% Isoölsäure Schmidt	Gewichts% Isoölsäure Saytzeff	Gewichts% Palmitinsäure	Mittelwert der Er- starrungspunkte aus Zeitabkühlungs- kurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
0	0	100	61.0	62.0
10	—	90	59.0	60.5
—	20	80	57.5	59.0
30	—	70	55.0	57.5
40	—	60	53.0	55.5
—	50	50	50.0	53.0
60	—	40	46.5	49.5
70	—	30	41.5	45.0
—	80	20	37.0	41.5
82.5	—	17.5	36.0	39.5
—	90	10	37.5	41.5
100	—	0	40.0	45.0
—	100	0	40.0	45.0

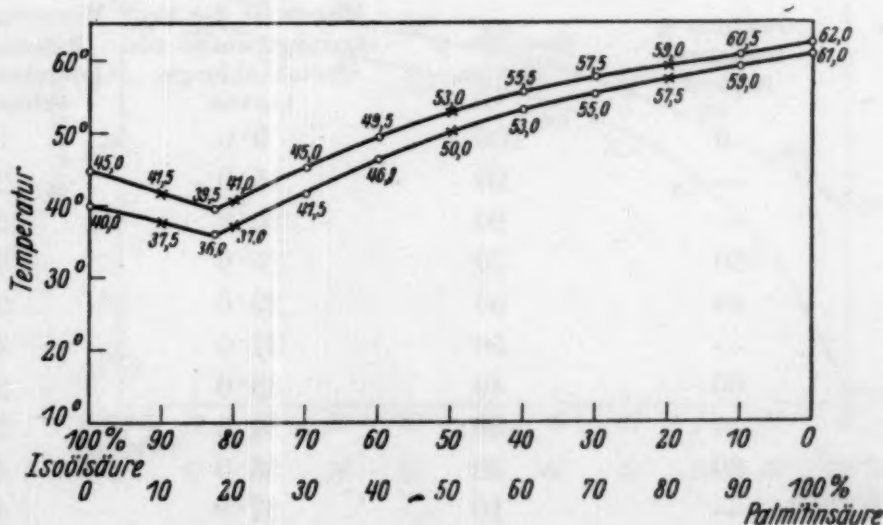


Fig. 1.

Tabelle 2.
System Isoölsäure-Stearinsäure.

Gewichts % Isoölsäure Schmidt	Gewichts % Isoölsäure Saytzeff	Gewichts % Stearinsäure	Mittelwert der Er- starrungspunkte aus Zeitabkühlungs- kurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
0	0	100	66·0	68·0
10	—	90	64·5	66·5
—	20	80	62·5	64·5
30	—	70	60·5	63·0
—	40	60	59·0	61·0
50	—	50	57·0	59·5
60	—	40	55·0	57·0
—	70	30	51·0	53·5
80	—	20	45·0	49·0
—	85	15	41·5	45·5
90	—	10	38·0	42·5
95	—	5	39·5	43·5
100	—	0	40·0	45·0

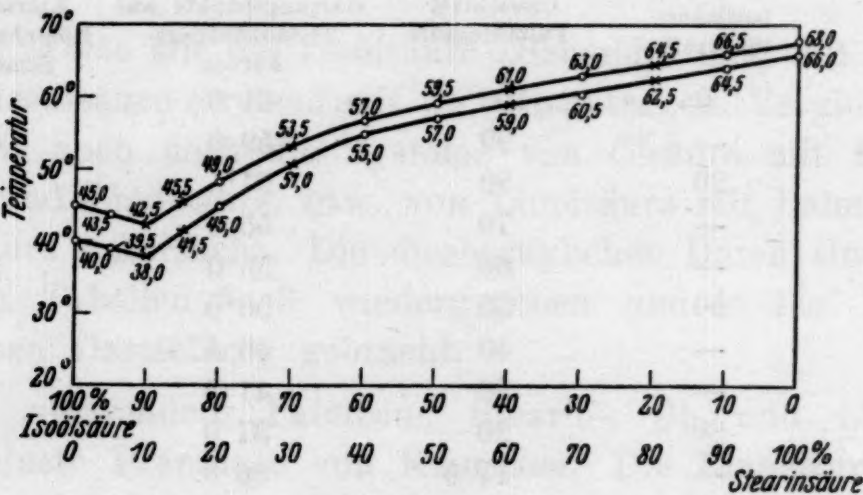


Fig. 2.

Tabelle 3.
System Isoölsäure-Ölsäure.

Gewichts % Isoölsäure Schmidt	Gewichts % Isoölsäure Saytzeff	Gewichts % Ölsäure	Mittelwert der Er- starrungspunkte aus Zeitabkühlungs- kurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
0	0	100	9·0	14·0
10	—	90	15·0	20·0
20	—	80	20·0	25·5
—	30	70	25·0	30·0
—	40	60	29·0	33·5
50	—	50	31·0	36·0
—	60	40	33·0	37·5
70	—	30	34·5	39·0
—	80	20	36·0	41·0
90	—	10	37·8	42·5
100	—	0	40·0	45·0

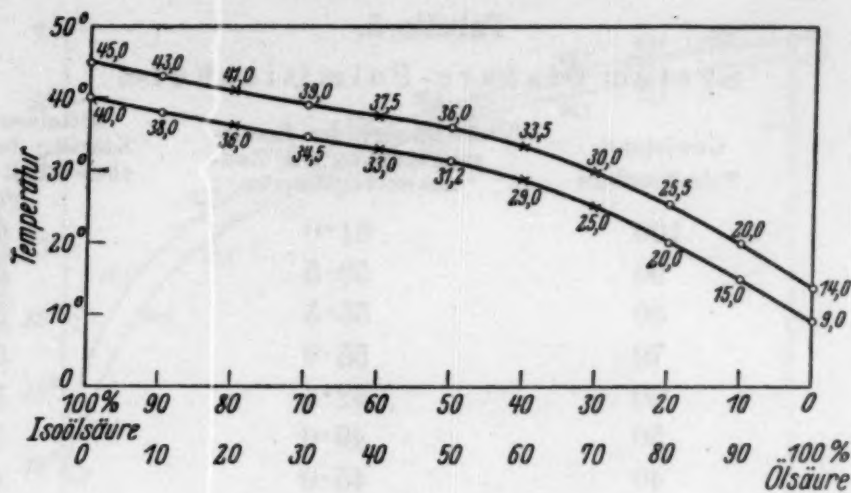


Fig. 3.

Tabelle 4.

System Isoölsäure-Linolsäure.

Gewichts % Isoölsäure Schmidt	Gewichts % Isoölsäure Saytzeff	Gewichts % Linolsäure	Mittelwert der Er- starrungspunkte aus Zeitabkühlungs- kurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
0	0	100	-15.0	12.0
10	—	90	5.0	18.0
—	20	80	15.5	24.0
—	30	70	22.5	28.0
40	60	60	26.0	31.5
—	50	50	29.0	34.0
60	—	40	31.5	36.0
—	70	30	33.5	38.0
80	—	20	35.5	40.0
90	—	10	38.0	42.5
100	—	0	40.0	45.0

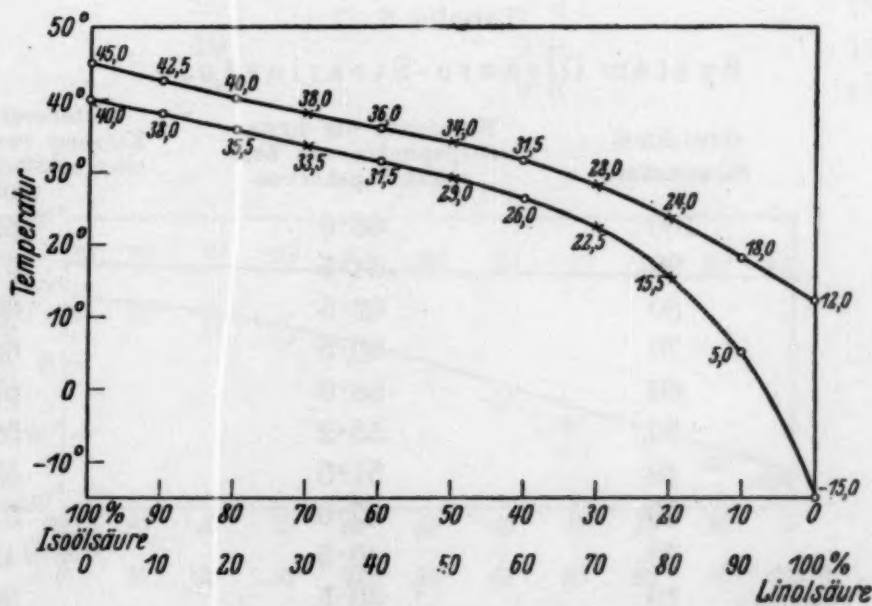


Fig. 4.

Tabelle 5.
System Ölsäure-Palmitinsäure.

Gewichts% Ölsäure	Gewichts% Palmitinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
0	100	61·0	62·0
10	90	59·5	60·5
20	80	55·5	59·0
30	70	55·0	57·0
40	60	52·5	54·5
50	50	49·0	52·0
60	40	45·0	48·0
70	30	40·0	43·0
80	20	34·0	36·5
90	10	24·5	23·0
100	0	9·0	14·0

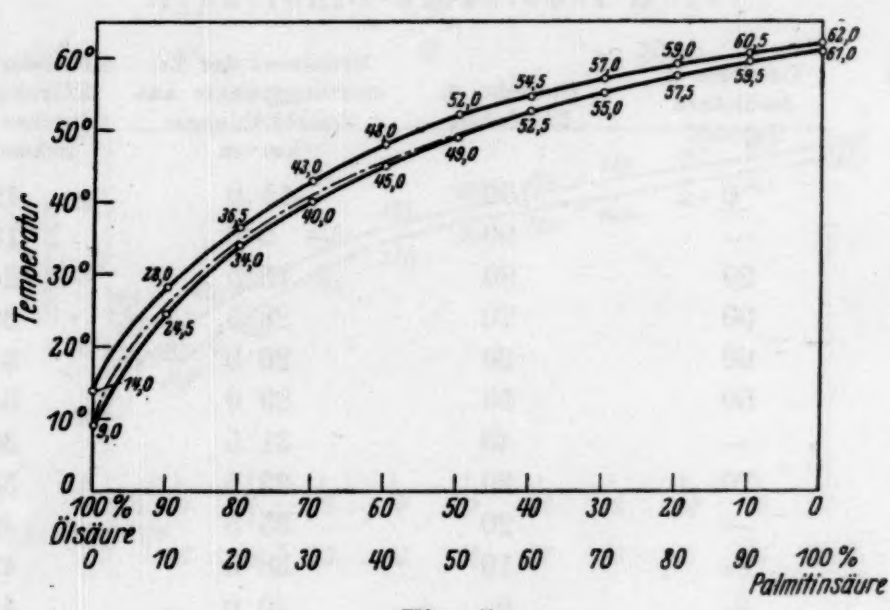


Fig. 5.

Tabelle 6.
System Ölsäure-Stearinsäure.

Gewichts% Ölsäure	Gewichts% Stearinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
0	100	66·0	68·0
10	90	64·5	67·0
20	80	62·5	66·0
30	70	60·5	64·0
40	60	58·0	61·7
50	50	55·2	58·5
60	40	51·5	55·0
70	30	47·0	51·0
80	20	40·5	45·0
90	10	30·5	36·0
100	0	9·0	14·0

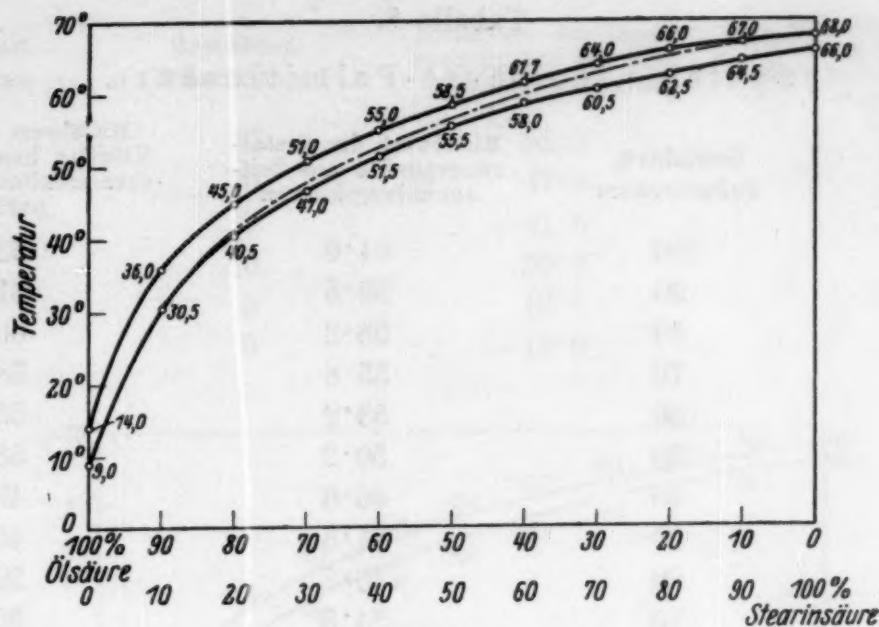


Fig. 6.

Tabelle 7.

System Ölsäure-Linolsäure.

Gewichts% Ölsäure	Gewichts% Linolsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
—	100	— 16.0	12.0
10	90	— 12.0	12.0
20	80	— 9.0	12.0
30	70	— 6.0	12.1
40	60	— 3.0	12.2
50	50	0.0	12.5
60	40	3.0	12.7
70	30	5.0	12.7
80	20	7.0	13.0
90	10	9.0	13.5
100	—	9.0	14.0

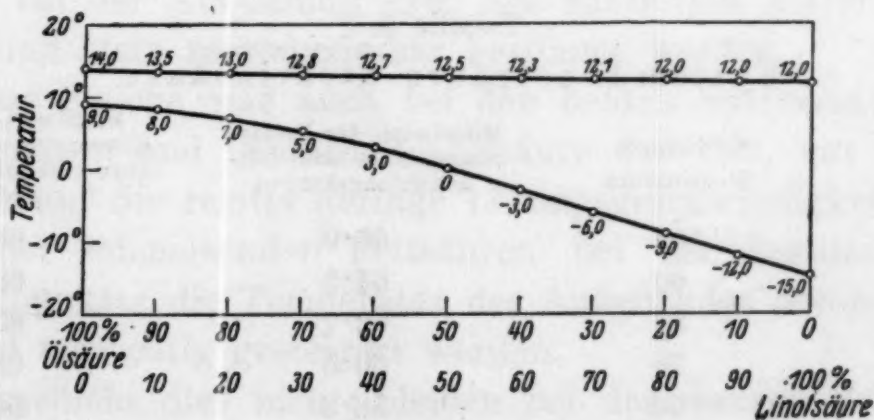


Fig. 7.

Tabelle 8.

System Linolsäure-Palmitinsäure.

Gewichts% Linolsäure	Gewichts% Palmitinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
0	100	61.0	62.0
10	90	59.5	61.0
20	80	58.2	60.0
30	70	55.8	58.0
40	60	53.2	55.5
50	50	50.2	53.0
60	40	46.6	49.0
70	30	41.5	45.0
80	20	35.3	39.5
90	10	24.5	30.3
95	5	14.0	23.5
100	0	-15.0	12.0

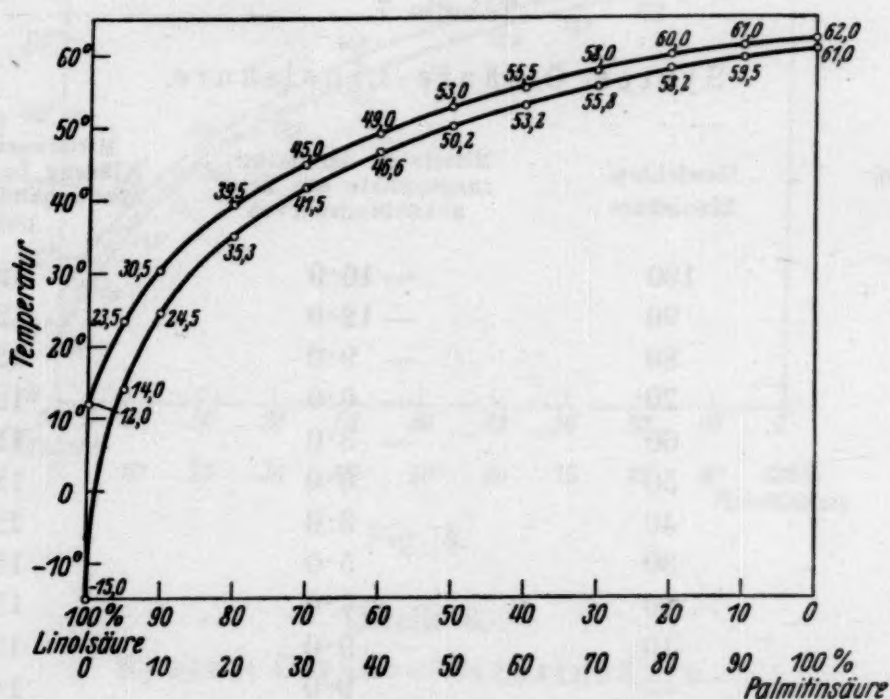


Fig. 8.

Tabelle 9.

System Linolsäure-Stearinsäure.

Gewichts% Linolsäure	Gewichts% Stearinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
0	100	66.0	68.0
10	90	64.5	66.5
20	80	62.7	65.0
30	70	60.5	63.0
40	60	58.2	60.5
50	50	55.0	58.0

Gewichts% Linolsäure	Gewichts% Stearinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
60	40	52·0	55·0
70	30	47·0	50·5
80	20	41·0	45·0
90	10	30·0	36·0
95	5	16·5	26·5
100	0	— 15·0	12·0

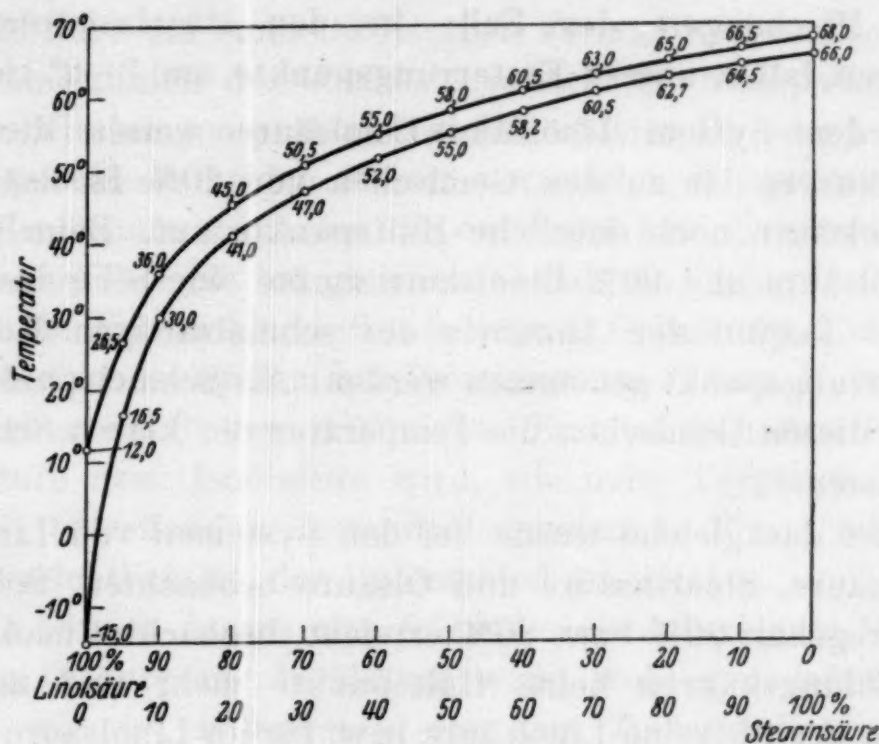


Fig. 9.

Die von uns beobachteten Temperaturpunkte für die übrigen Säuren stimmen mit den Literaturwerten überein. Was das Verhalten der einzelnen Systeme bezüglich der Temperaturbestimmung anbelangt, so konnten in den Systemen: Isoölsäure-Palmitinsäure, Isoölsäure-Stearinsäure und Isoölsäure-Ölsäure sowohl die Erstarrungs- als auch die Schmelzpunkte auf Grund der Haltepunkte bei der Abkühlung bzw. des Eintretens klarer Schmelze genau und stets reproduzierbar bestimmt werden.

Das gleiche war auch bei den beiden Systemen: Ölsäure-Palmitinsäure und Ölsäure-Stearinsäure der Fall, nur mußte im Hinblick auf die relativ geringe Lösungsgeschwindigkeit der beiden höher schmelzenden Fettsäuren bei der Bestimmung des Schmelzpunktes die Temperatur des Außenbades besonders langsam und vorsichtig gesteigert werden.

Geschieht dies nicht, bleiben bei der wahren Schmelztemperatur kleinere Kristalle der Palmitin- bzw. Stearinsäure unge-

löst in der Schmelze zurück und man beobachtet eine höhere Lösungstemperatur. Die Systeme von Ölsäure mit Palmitin- und Stearinsäure wurden schon von CARLINFANTI und LEVI MALVANO¹³ untersucht, deren Werte in den Figuren 5 und 6 durch punktiert gestrichelte Kurven gekennzeichnet sind. Im System Ölsäure-Palmitinsäure fällt die Erstarrungskurve mit der von CARLINFANTI und LEVI MALVANO gegebenen praktisch völlig zusammen. Im System Ölsäure-Stearinsäure ist das nur in den stearinsäureärmeren Mischungen der Fall; in den stearinsäurereicheren Mischungen fallen unsere Erstarrungspunkte um 1—2° tiefer.

In dem System Isoölsäure-Linolsäure weisen die Zeitabkühlungskurven bis zu den Gemischen von 20% Isoölsäure und 80% Linolsäure noch deutliche Haltepunkte auf. Beim Gemisch 10% Isoölsäure und 90% Linolsäure mußte wie bei reiner Linolsäure der Beginn der Annahme der schmalartigen Konsistenz als Erstarrungspunkt genommen werden. Als Schmelzpunkt wurde bei allen diesen Gemischen die Temperatur des klaren Schmelzens angenommen.

Ganz das gleiche wurde bei den Systemen von Linolsäure-Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure beobachtet. Sobald der Linolsäuregehalt 90% bzw. 80% erreicht, beobachtet man auf den Zeitabkühlungskurven keine Haltepunkte mehr und man muß wieder zu der für reine Linolsäure bzw. für an Linolsäure reichere Gemische mit Isoölsäure nötigen und oben erwähnten, gefühlsmäßigen Bestimmung von Erstarrungspunkten schreiten.

In den Systemen Isoölsäure-Palmitinsäure und Isoölsäure-Stearinsäure liegt auf der Seite der Isoölsäure bei etwa 17·5% bzw. 10% Palmitin- bzw. Stearinsäure ein Temperaturminimum vor, das eutektischen Charakter hat. In allen übrigen Systemen verläuft die Schmelzlinie bzw. Erstarrungslinie der höher schmelzenden Komponenten, Palmitinsäure bzw. Stearinsäure, stetig zum Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt der tiefer schmelzenden Komponente (Ölsäure, Linolsäure), mit dem eine allfällige eutektische Kristallisation des Gemisches zusammenfällt.

Diesen Verlauf beobachtet man bezüglich der Erstarrungspunkte auch beim System Ölsäure-Linolsäure, doch verläuft die Schmelzlinie in diesem System vor allem wegen der scheinbar relativ hohen Lage des Schmelzpunktes der Linolsäure gegenüber deren Erstarrungspunkt nahezu horizontal, wie Fig. 7 es zeigt.

¹³ Gazz. chim. ital. 39, II. 1909, S. 353.

Im Hinblick auf die eingangs erwähnte Tatsache, daß beim Fetthärtungsprozeß auch eine Umlagerung von Ölsäure in isomere Ölsäure, sowie Oxystearinsäure bzw. ihr Lakton erfolgt, deren Gemisch wir als „Isoölsäure“ bezeichnet haben und die höher schmilzt, erscheint der Vergleich der Zustandsdiagramme von Ölsäure mit Palmitinsäure und Stearinsäure einerseits mit denen von Isoölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure andererseits interessant.

Trotz des Unterschiedes der Erstarrungspunkte der Ölsäure und Isoölsäure um rund 30° ist der Verlauf in den Erstarrungs- bzw. Schmelzlinien der stearinsäurereichsten und palmitinsäurereichsten Mischungen praktisch gleich, ob man Öl- oder Isoölsäuremischungen dieser beiden Säuren verwendet. Mit steigendem Gehalt an Isoölsäure verlaufen die Schmelz- bzw. Erstarrungslinien wohl etwas höher als bei gleichem Gehalt an Ölsäure, doch überschreitet der Unterschied selbst bei einem Gehalt von 75% Ölsäure bzw. Isoölsäure im System mit Palmitinsäure 2° bzw. 1° , im System mit Stearinsäure 3° bzw. 1.5° nicht. Erst bei Gehalten über 80% von Ölsäure bzw. Isoölsäure wird, wie beim Vergleich des Verlaufes der betreffenden Zustandsdiagramme in Fig. 1 mit 5 bzw. 2 mit 6 ersichtlich ist, der Unterschied erheblicher.

Wir können daraus also folgenden Schluß ziehen: Der Übergang von Ölsäure zur Isoölsäure wirkt wohl grundsätzlich fetthärtend, wie im besonderen aus dem Zustandsdiagramm Isoölsäure-Ölsäure hervorgeht, indem bei vollständigem Übergang der Ölsäure in Isoölsäure eine Steigerung von Schmelz- und Erstarrungspunkt um ca. 30° erfolgt. Doch macht sich dieser Einfluß bei von Haus aus an palmitinsäure- bzw. stearinsäurereichen Fettsäuregemisches je nach ihrer Menge praktisch gar nicht oder nur in geringem Maße bemerkbar. Der fetthärtende Einfluß der Ölsäureumlagerung in Isoölsäure tritt nur in palmitin- bzw. stearinsäurearmen Mischungen etwa unter 20% in erheblichem Maße hervor.

Dieses aus dem binären Zustandsdiagramm ersichtliche Verhalten macht sich auch in den pseudoternären Systemen, die Modelle des Fetthärtungsprozesses von Säuregemischen darstellen, bemerkbar.

3. Das Zustandsdiagramm Hydriertes Fett (B) - Nichthydriertes Fett (A).

Nach der oben Seite 254 gegebenen Analyse erfolgt, wie erwähnt, die Hydrierung des Baumwollsamensöls ohne gleichzeitige

Verseifung, und die Härtung soll vornehmlich durch die Umwandlung von Estern der Linol- in solche der Ölsäure und dieser zum Teil in solche der Isoölsäure stattgefunden haben. Relativ wenig ist der Gehalt an Stearinsäure angestiegen, wobei der an Palmitinsäure naturgemäß konstant geblieben ist.

Wir haben nun ein Zustandsdiagramm mit den beiden oben als *A* und *B* bezeichneten Komponenten aufgenommen. Die Versuchsergebnisse mit diesem System sind in Tabelle 10 wiedergegeben und in Fig. 10 zur graphischen Darstellung gebracht. Die Methodik des Versuchsverfahrens war die gleiche wie bei den im vorangegangenen Abschnitt abgehandelten Systemen und es erscheinen daher die Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte als Fixpunkte angegeben.

Als Besonderheit dieses Systems mit technischen Komponenten beobachtet man, daß beim Schmelzpunkt, dem ziemlich deutlich erkennbaren Verschwinden der festen Phase, noch Tropfen einer zweiten flüssigen Phase auftreten, sowohl bei den beiden Komponenten *A* und *B* als ihren Gemischen, die einige Grade über dem oberwähnten Schmelzpunkt zum Verschwinden gebracht werden können.

Damit erhält man eine Reihe höchstgelegener Fixpunkte, die in der folgenden Tabelle in der jeweils vierten Zahlenreihe wiedergegeben und in der Figur 10 durch einen gestrichelten Kurvenzug verbunden sind¹⁴. Diese Tröpfchen sind entweder als solche einer wässerigen Phase anzusprechen, deren Anwesenheit in dem technischen Produkt nicht verwunderlich erscheint, oder als eine Schmelze der verschwindenden Kristalle, die sich mit relativ geringer Geschwindigkeit in deren Hauptanteil als zweiter Phase lösen. Das Auftreten solcher Ungleichgewichtserscheinungen wird unter anderem dadurch wahrscheinlich gemacht, daß wir beim Zusammenschmelzen zweier oder mehrerer Komponenten, die Fettsäuren sind, auch öfters zunächst das Auftreten zweier Schichten beobachteten, die erst beim Rühren und bei höherer Temperatur verschwanden, ohne dann beim Wiederabkühlen aufzutreten, ein Zeichen, daß das Phänomen einer Ungleichgewichtserscheinung entspricht.

Unsere Komponente *B*, das hydrierte feste Baumwollsaamen-

¹⁴ Mit ihnen fallen die Endpunkte des Schmelzens im Röhrchen zusammen, weil sich hier das Verschwinden kleiner Tröpfchen und Kristalle im Gegensatz zur makroskopischen Methode nicht differenzieren läßt.

öl, schmilzt bei 36·8° C; bei einer Temperatur von 39·0° trat auch das Verschwinden der zweiten flüssigen Phase (Tröpfchen) auf; im Schmelzpunktröhrchen trat der Beginn des Schmelzens bei 36·5°, das Ende bei 38·8° ein. Auf der Zeitabkühlungskurve trat ein Haltepunkt bei 26·0° C auf, worauf die Temperatur stetig weiter bis zur Außentemperatur sank. Beim Haltepunkt zeigte das Fett eine fadenziehende Konsistenz und konnte trotz Anwendung von Kältemischungen nicht zum vollkommenen Erstarren gebracht werden.

Das *nicht* hydrierte (flüssige) Baumwollsaamenöl, unsere Komponente *A*, ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die ebenso wie das hydrierte (feste) Fett nicht vollkommen erstarrt.

Die Zeitabkühlungskurve wies keine Haltepunkte auf. Auf 0° C abgekühlt, bildet sich eine gallertartige *Masse*, die bei — 8° C anfang, schmalzartigen Charakter anzunehmen und erst zwischen — 12 bis — 15° C an Konsistenzfähigkeit zunahm.

Tabelle 10.

System Nichthydrogenisiertes Baumwollsaamenöl (*A*)-Hydrogenisiertes Baumwollsaamenöl (*B*).

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	
Gewichts% der Komponente <i>B</i>	100	90	80	70	60	
Gewichts% der Komponente <i>A</i>	0	10	20	30	40	
Temp. d. Verschwindens der 2. fl. Phase	39·0	38·0	37·5	36·5	35·0	
Temp. vollständ. Schmelzens im Beckmanngefäß	36·8	35·5	34·5	32·0	30·0	
Temperatur des Beginnes . .	36·5	36·3	34·0	32·0	30·5	
und des Endes des Schmel- zens im Röhrchen.	38·8	38·0	37·2	36·4	35·0	
Mittelwert der Erstarrung aus Haltepunkten bzw.durchAuf- treten der ersten Kristalle	26·0	25·5	24·0	23·0	21·5	
Versuchs-Nr.	6	7	8	9	10	11
Gewichts% der Komponente <i>B</i>	50	40	30	20	10	0
Gewichts% der Komponente <i>A</i>	50	60	70	80	90	100
Temp. d. Verschwindens der 2. fl. Phase.	32·0	29·0	24·5	19·0	12·0	5·0
Temp. vollständ. Schmelzens im Beckmanngefäß	26·5	22·5	17·5	12·0	7·0	0·0
Temperatur des Beginnes . .	26·4	22·5	17·0	11·7	6·5	— 1·0
und des Endes des Schmel- zens im Röhrchen.	31·6	28·8	24·4	19·0	11·7	4·8
Mittelwert der Erstarrung aus Haltepunkten bzw.durchAuf- treten der ersten Kristalle	19·0	15·5	10·0	5·0	— 2·0	— 8 bis — 15

Wir haben den Punkt von -8°C als Erstarrungspunkt angenommen. Die Gemische 1 bis 5 (siehe Tabelle 10) sind bei gewöhnlicher Temperatur schmalartig, 6 fadenziehend, 7 bis 9 dickflüssig, 10 flüssig. Bei den Proben 1 bis 7 konnten aus den Zeitabkühlungskurven die Erstarrungspunkte abgelesen werden. Bei den übrigen Gemischen verlief diese Kurve ganz regelmäßig, ohne irgendwelche Diskontinuitäten aufzuweisen. In diesen Fällen wurde als Erstarrungspunkt jene Temperatur genommen, bei der das Gemisch schmalartige Konsistenz angenommen hat.

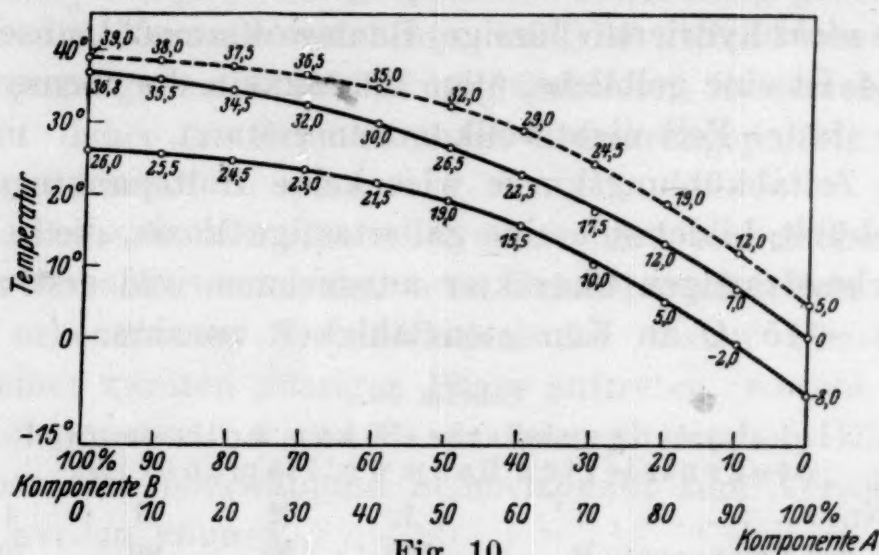


Fig. 10.

Die Untersuchung dieses Systems diente uns im Hinblick auf die großen Massen der uns zur Verfügung stehenden Komponenten A und B als Schulungsbeispiel in der Methodik der nicht allzu leicht durchführbaren und subjektiven Beobachtungseinflüssen stark unterworfenen Ermittlung der Fixpunkte in sämtlichen übrigen Diagrammen vorliegender Arbeit sowie zur Ermittlung der dazu nötigen, geringst möglichen Menge Versuchssubstanz.

Wir haben uns überzeugt, daß man von der zuerst verwendeten Menge der reinen Substanzen bzw. Gemenge von 5 g bis auf 1 g herabgehen kann, ohne daß eine Verminderung der Genauigkeit der Messung eintrat. Sowohl bei Verwendung von 5 g als 1 g erhält man praktisch die identischen, in Tabelle 10 verzeichneten und in Fig. 10 graphisch dargestellten Werte.

Die in Fig. 10 dargestellten Kurven haben eine bestimmte praktische Bedeutung, sie stellen die Kurve des Reaktionsverlaufes beim Prozeß der Hydrierung dar.

Auf Grund solcher Kurven könnte man durch Bestimmung der entsprechenden Fixpunkte nach der von uns angewandten Methode in jeder Zeitphase des Hydrierungsprozesses den Grad des Umsatzes feststellen.

Es wäre nun von Interesse, künstlich aus den reinen Komponenten die beiden zu dem Diagramm verwendeten Komponenten *A* und *B* aufzubauen und mit diesen künstlichen Fetten den Verlauf des pseudobinären Zustandsdiagramms in Fig. 10 zu prüfen.

Da die Schwierigkeit der Gewinnung genügender Mengen eines vergleichbaren „Triisooleins“ noch erheblicher ist als die Darstellung von „Isoölsäure“, haben wir darauf verzichtet und haben nur nach Modellen eines Fetthärtungsprozesses gesucht, unter der Annahme, daß a priori verseifte, also nur aus Fettsäuren bestehende Gemische hydriert würden.

4. Die Verfolgung der Hydrierung von Fettsäuregemischen mittels der Phasenlehre.

Würden wir die Annahme machen, daß das verseifte Fett reiner Ölsäure entspricht und diese nur zu Stearinsäure hydriert würde, würde das Diagramm der Fig. 6 dem Reaktionsverlauf einer solchen Hydrierung entsprechen.

Wäre das verseifte Fett reine Linolsäure, so würde bei ihrer Hydrierung zu Ölsäure das Diagramm 7, bei ihrer direkten — was natürlich ganz unwahrscheinlich ist — Hydrierung zu Stearinsäure das Diagramm 9 der Reaktionsbahn entsprechen.

In Wirklichkeit würde aber die Reaktionsbahn der Hydrierung eines verseiften linolsäurehaltigen Fettes, wie es etwa dem verseiften Baumwollsamöl entspricht, innerhalb des ternären Systems Stearinsäure-Linolsäure-Ölsäure verlaufen, falls nicht die Umlagerung zur Isoölsäure statthätte, und wir zunächst den gleichzeitigen Palmitinsäuregehalt unberücksichtigt lassen.

Bei Berücksichtigung von Isoölsäurebildung verläuft in einem solchen Falle die Reaktionsbahn in einem quaternären System: Linolsäure-Ölsäure-Isoölsäure-Stearinsäure. Wir haben daher zunächst die Schmelz- bzw. Erstarrungsflächen bei den ternären Systemen Linolsäure-Ölsäure-Stearinsäure und Linolsäure-Isoölsäure (SCHMIDT) -Stearinsäure untersucht. Dies geschah durch Aufnahme von entsprechenden Temperaturkonzentrationsschnitten durch die bezüglichen ternären Raummodelle, in denen das Verhältnis von Stearinsäure und konstant zusammengesetzten Mischungen von Linolsäure und Ölsäure bzw. Isoölsäure wechselte, also von Zustandsdiagrammen der pseudobinären Systeme mit Stearinsäure als einer, Gemischen von Ölsäure bzw. Isoölsäure

und Linolsäure in den Verhältnissen 20 : 80, 40 : 60, 60 : 40, 80 : 20 als zweiter Komponente, die in den folgenden Tabellen 11—18 wiedergegeben und in den Figuren 11—18 zur graphischen Darstellung erscheinen.

Mit Hilfe dieser acht Figuren, die im Sinne obiger Ausführungen jeweils eine Schmelz- und Erstarrungslinie enthalten, kann man unter Einbeziehung der entsprechenden binären Grenzsysteme die Konzentrationen gleicher Erstarrungs- bzw. Schmelztemperatur in Intervallen von 2 zu 2 Grad ableiten, in bekannter Weise im GIBBSschen Konzentrationsdreieck eintragen, zu Isothermen verbinden und erhält so die in den Figuren 19—22 dargestellten Projektionen der räumlichen Schmelz- bzw. Erstarrungsflächen in den beiden oben genannten ternären Systemen.

Tabelle 11.

System Stearinsäure (80% Ölsäure + 20% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (80% Ölsäure + 20% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungs- punkte aus Zeitab- kühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
100	0	66.0	68.0
90	10	65.0	67.5
80	20	63.5	66.0
70	30	61.5	64.5
60	40	58.5	62.0
50	50	55.0	59.0
40	60	51.0	55.0
30	70	46.5	50.5
20	80	40.0	45.0
10	90	30.0	36.5
5	95	20.5	30.0
0	100	7.0	14.0

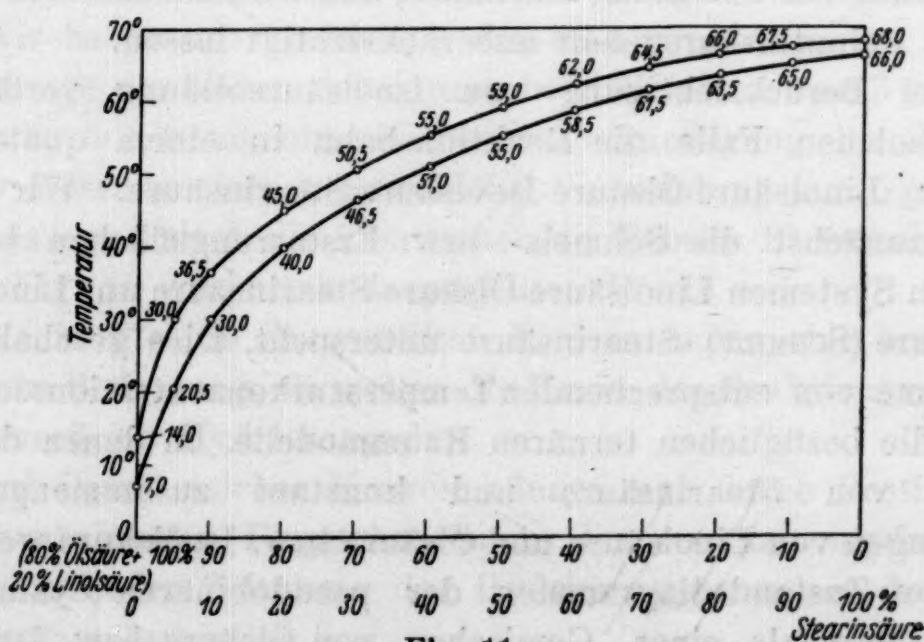


Fig. 11.

Tabelle 12.

System Stearinsäure (60% Ölsäure + 40% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (60% Ölsäure + 40% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66·0	68·0
90	10	64·0	66·0
80	20	62·0	64·5
70	30	60·0	62·5
60	40	57·5	60·0
50	50	54·2	57·5
40	60	50·7	54·5
30	70	46·7	50·5
20	80	40·2	45·0
10	90	28·5	36·7
5	95	17·0	28·5
0	100	3·0	12·7

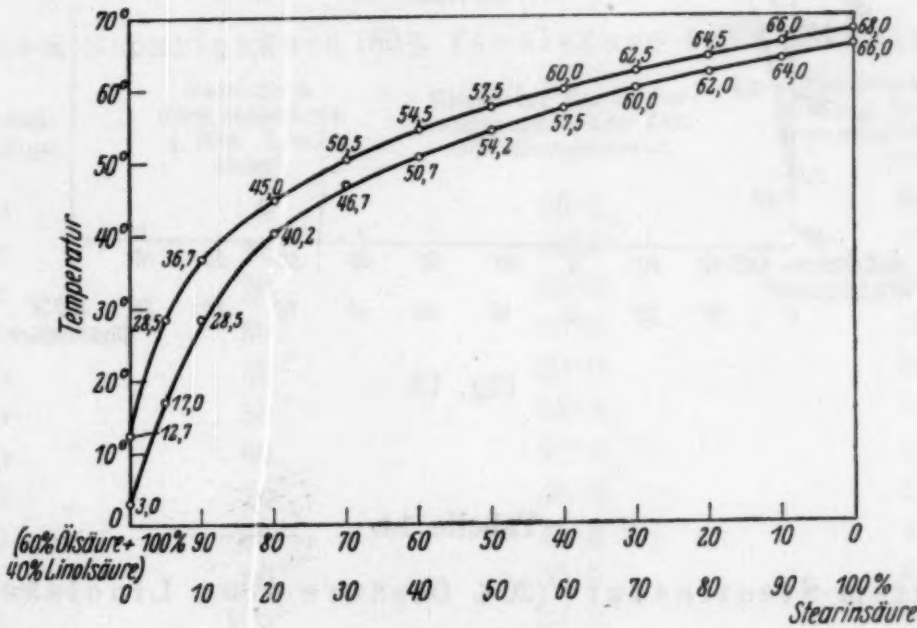


Fig. 12.

Tabelle 13.

System Stearinsäure (40% Ölsäure + 60% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (40% Ölsäure + 60% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66·0	68·0
90	10	64·0	66·0
80	20	62·0	64·0
70	30	60·0	62·0
60	40	57·0	60·0
50	50	54·5	57·5
40	60	51·0	54·5

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (40% Ölsäure + 60% Linolsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
30	70	46·5	50·3
20	80	40·5	45·0
15	85	37·0	41·0
10	90	31·0	36·5
5	95	21·5	29·5
0	100	— 3·0	12·5

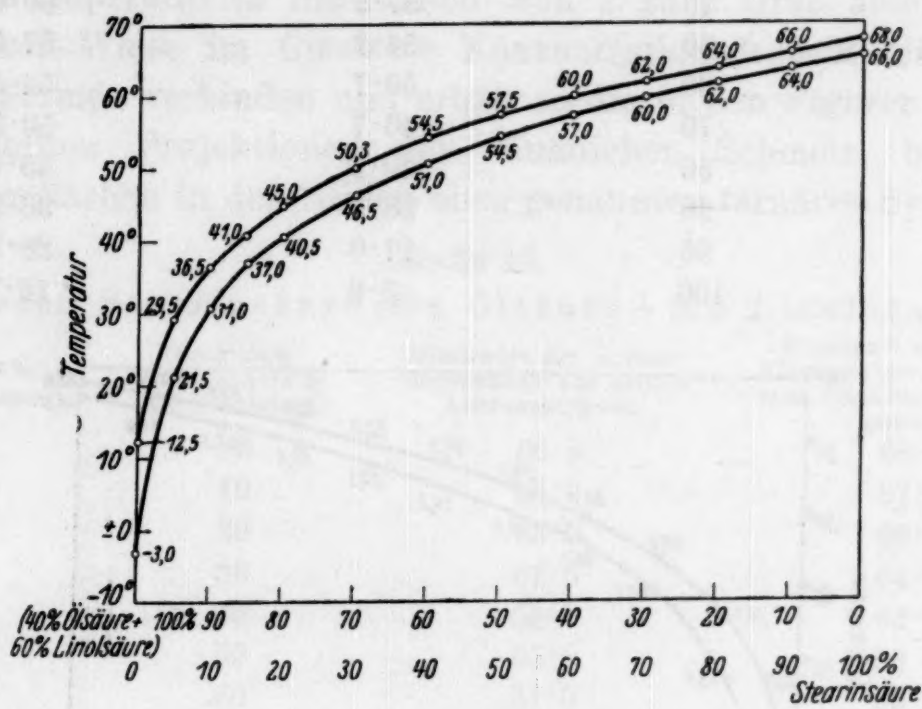


Fig. 13.

Tabelle 14.

System Stearinsäure (20% Ölsäure + 80% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (20% Ölsäure + 80% Linolsäure)	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
100	0	66·0	68·0
90	10	64·5	66·0
80	20	62·5	64·5
70	30	60·0	62·5
60	40	57·5	60·0
50	50	54·5	57·5
40	60	51·5	54·0
30	70	47·2	50·5
20	80	41·5	45·0
10	90	30·5	36·5
5	95	19·0	29·5
0	100	— 8·0	12·0

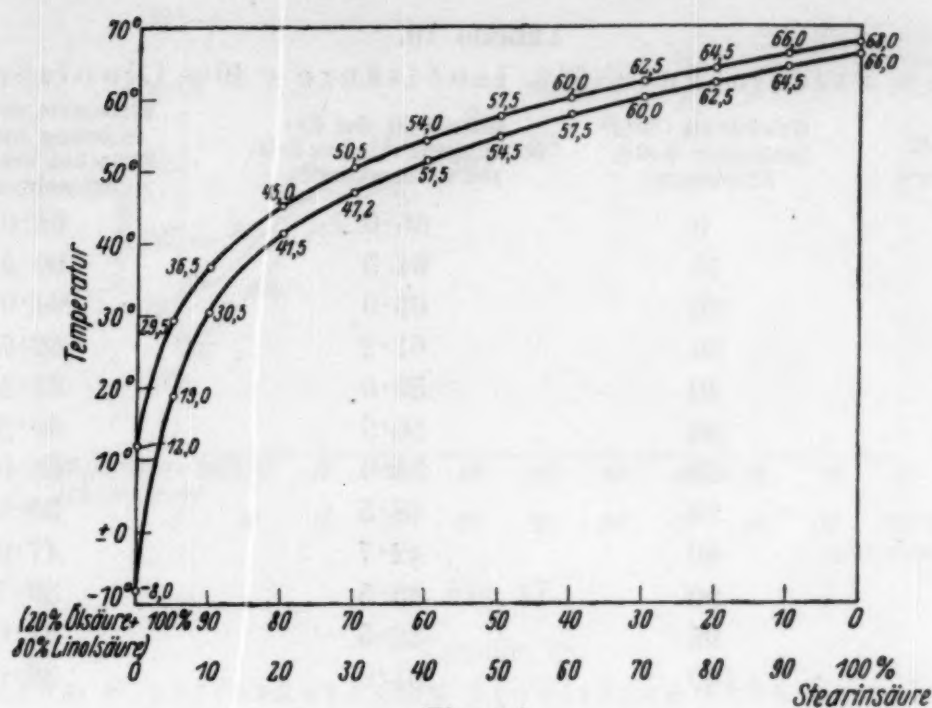


Fig. 14.

Tabelle 15.

System Stearinsäure (80% Isoölsäure + 20% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (80% Isoölsäure + 20% Linol- säure)	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
100	0	66.0	68.0
90	10	64.7	67.0
80	20	63.0	65.0
70	30	60.5	63.2
60	40	58.0	60.7
50	50	55.0	58.0
40	60	51.0	55.0
30	70	46.5	51.0
20	80	41.3	46.2
10	90	35.5	41.0
0	100	34.0	38.0

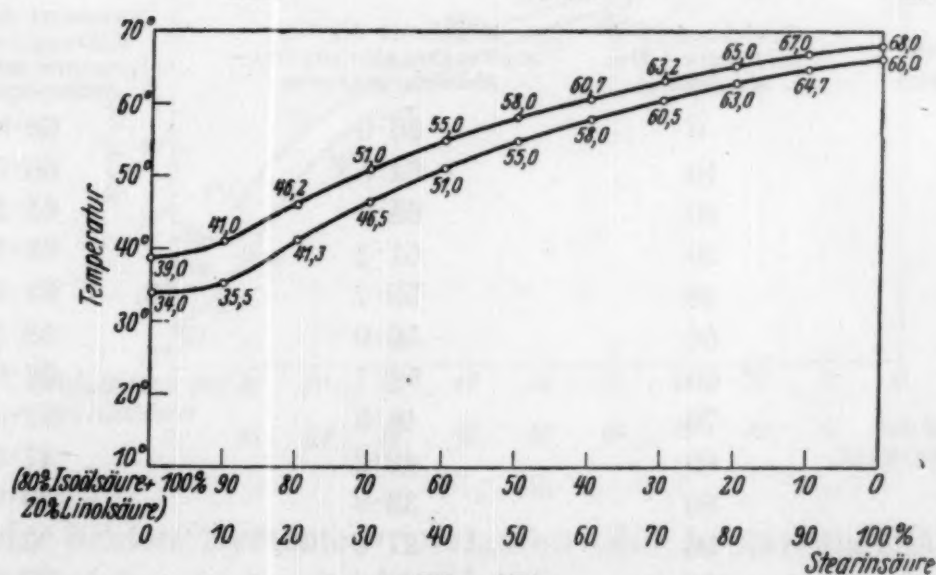


Fig. 15.

Tabelle 16.

System Stearinsäure (60% Isoölsäure + 40% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (60% Isoölsäure + 40% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66.0	68.0
90	10	64.5	66.5
80	20	63.0	64.0
70	30	61.2	63.5
60	40	59.0	61.5
50	50	56.5	59.5
40	60	53.0	56.0
30	70	48.5	52.0
20	80	42.7	47.0
10	90	35.5	39.7
5	95	32.5	37.0
0	100	31.0	36.0

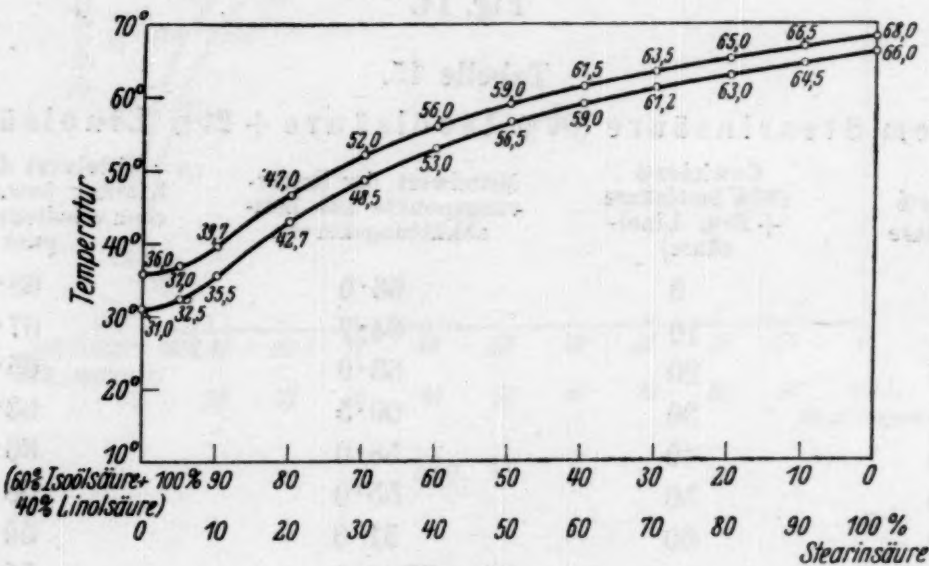


Fig. 16.

Tabelle 17.

System Stearinsäure (40% Isoölsäure + 60% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (40% Isoölsäure + 60% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66.0	68.0
90	10	64.5	66.5
80	20	63.0	65.2
70	30	61.2	63.5
60	40	58.7	61.3
50	50	56.0	58.8
40	60	52.7	56.0
30	70	48.5	52.5
20	80	42.2	47.5
10	90	33.0	39.0
4	96	27.0	33.0
0	100	26.0	32.0

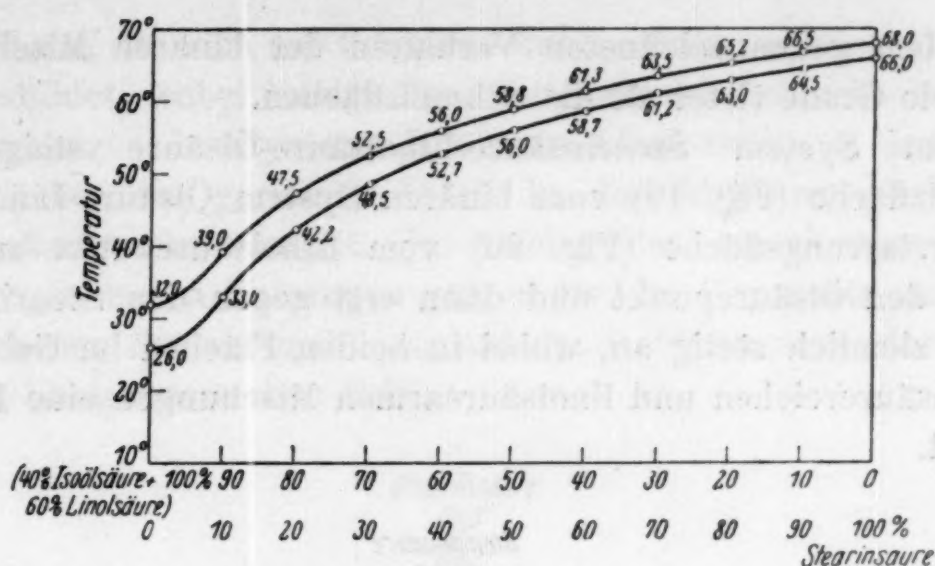


Fig. 17.

Tabelle 18.

System Stearinsäure (20% Isoölsäure + 80% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (20% Isoölsäure + 80% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66·0	68·0
90	10	64·6	66·0
80	20	63·2	65·5
70	30	61·5	63·7
60	40	59·2	61·5
50	50	55·6	58·5
40	60	52·0	55·0
30	70	46·5	50·0
20	80	39·0	44·0
10	90	25·0	34·0
5	95	18·8	25·2
0	100	15·5	24·0

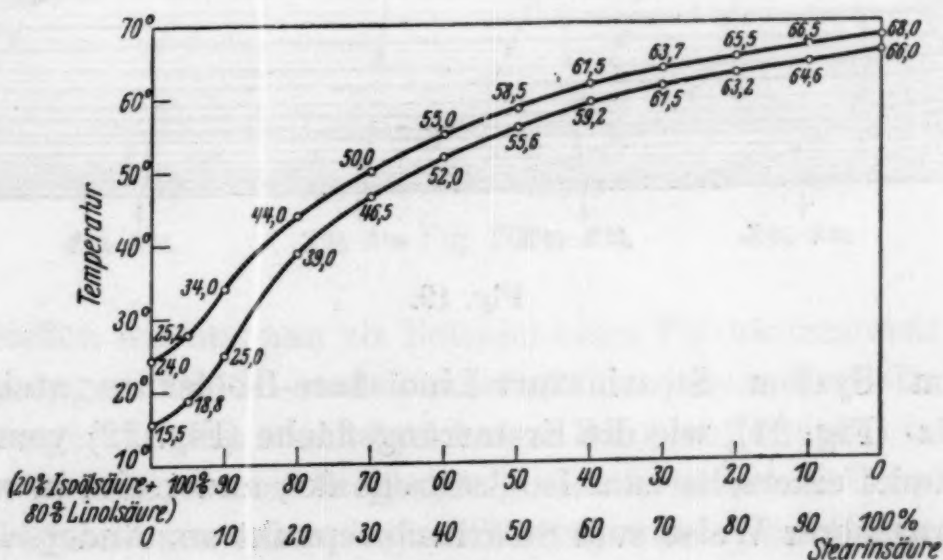


Fig. 18.

In beiden Systemen verlaufen die Erstarrungsflächen jeweils um einige, in den linolsäurereichen Mischungen, entsprechend

dem oben gekennzeichneten Verhalten der binären Mischungen, um viele Grade tiefer als die Schmelzflächen.

Im System Stearinsäure-Linolsäure-Ölsäure steigt die Schmelzfläche (Fig. 19) vom binären System Ölsäure-Linolsäure, die Erstarrungsfläche (Fig. 20) vom Linolsäurepunkt zunächst gegen den Ölsäurepunkt und dann erst gegen den Stearinsäurepunkt ziemlich stetig an, wobei in beiden Flächen im Gebiet der stearinsäurereichen und linolsäurearmen Mischungen eine Faltung eintritt.

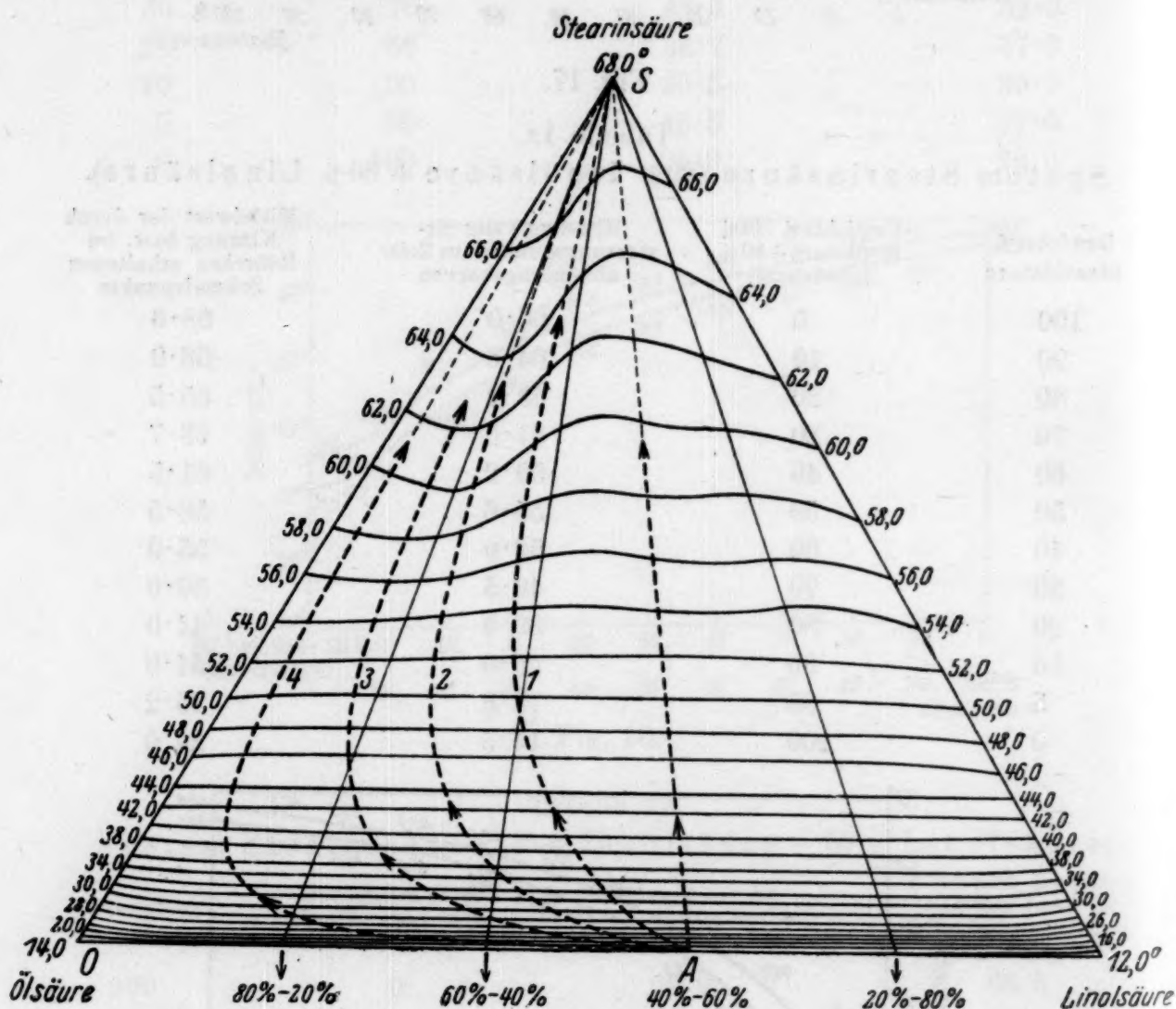


Fig. 19.

Im System Stearinsäure-Linolsäure-Isoölsäure steigt die Schmelz- (Fig. 21), wie die Erstarrungsfläche (Fig. 22) vom Linolsäurepunkt einerseits zum Isoölsäurepunkt, andererseits in anfangs etwas rascherer Weise zum Stearinsäurepunkt an. Andererseits fällt entsprechend der Tatsache der Ausbildung eines binären Eutektikums zwischen Stearinsäure und Isoölsäure die Schmelz- und Erstarrungsfläche vom Isoölsäurepunkt ab gegen ein ternäres

Eutektikum, das sich auf der Seite der isoölsäurereichen Mischungen ausbildet, wobei infolge der Stetigkeit der Schmelz- bzw. Erstarrungskurve des Systems Isoölsäure-Linolsäure von demselben an zunächst ein geringer Abfall in der Richtung gegen den Stearinsäurepunkt eintritt. Im Gebiet der stearinsäurereichen Mischungen treten Faltungen auf, u. zw. im Gegensatz zum vorherbesprochenen System nicht nur auf der isoölsäure-, sondern auch auf der linolsäurereichen Seite.

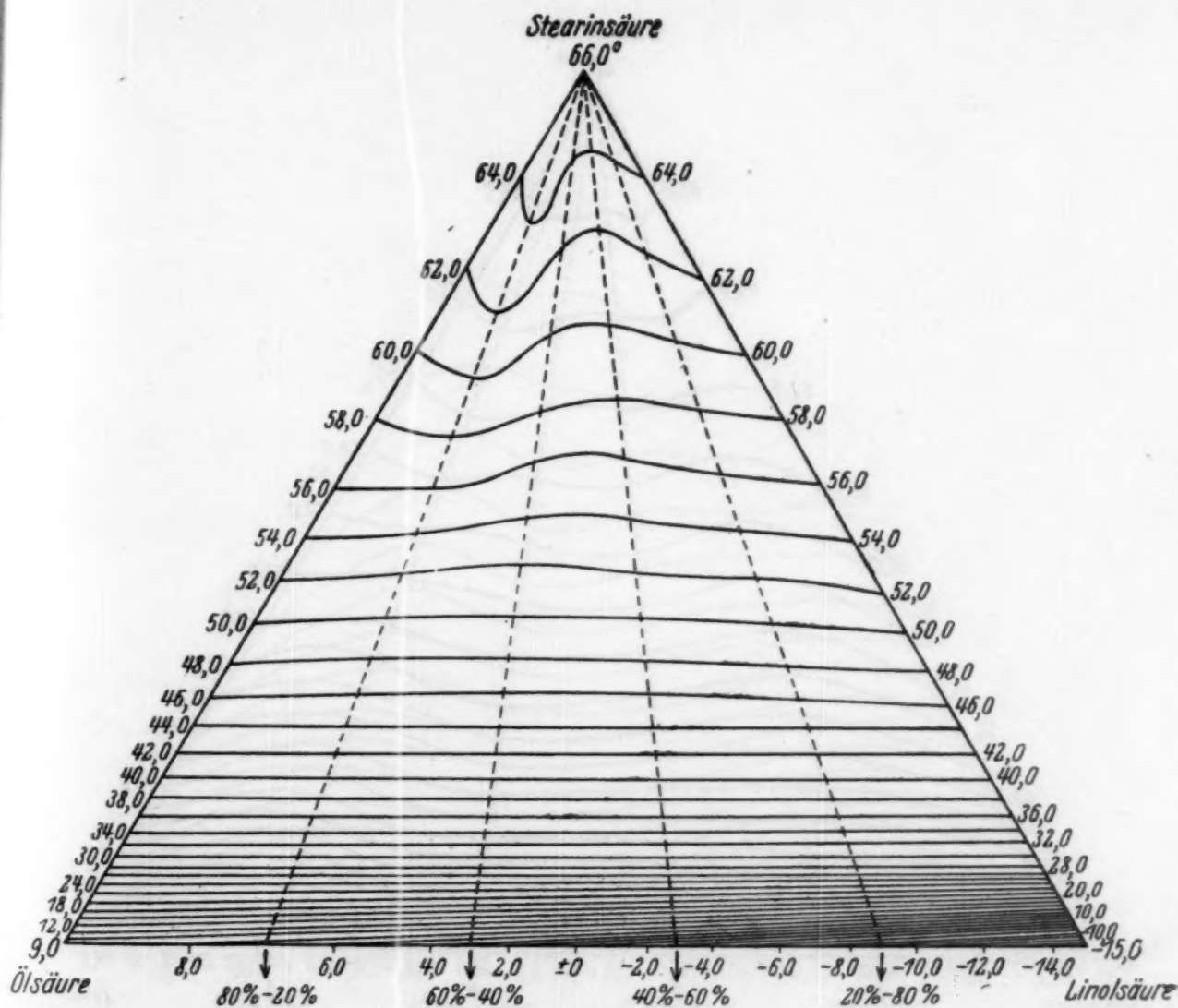


Fig. 20.

Stellen wir uns nun als Beispiel eines Fetthärtungsvorganges ein Gemenge von Öl- und Linolsäure in jenem Verhältnis vor, wie es ungefähr dem nicht hydrierten Baumwollsamöhl in Esterform entspricht, unter Weglassung des konstanten Gehaltes an den dort vorkommenden festen Säuren, würde ein Gemisch von 40.5% Öl- und 59.5% Linolsäure in Frage kommen. Wollte man nun die Reaktionsbahn eines solchen Gemenges in ihrem zeitlichen Verlauf festlegen, könnte man beispielsweise den Re-

aktionsverlauf durch Ermittlung der Jodzahl bzw. der Rhodanzahl feststellen. Trägt man nun im Konzentrationsdreieck für Mischungen von Stearin-, Öl- und Linolsäure als senkrechten Perpendikel z. B. die Jodzahlen der Gemische auf, erhält man, wie Fig. 23 zeigt, eine Jodzahlfläche, die uns die Jodzahl für alle Mischungen angibt, und die ihren Höchstwert bei Linolsäure hat, bei Ölsäure deren halben Wert besitzt und bei reiner Stearinsäure den Wert Null hat.

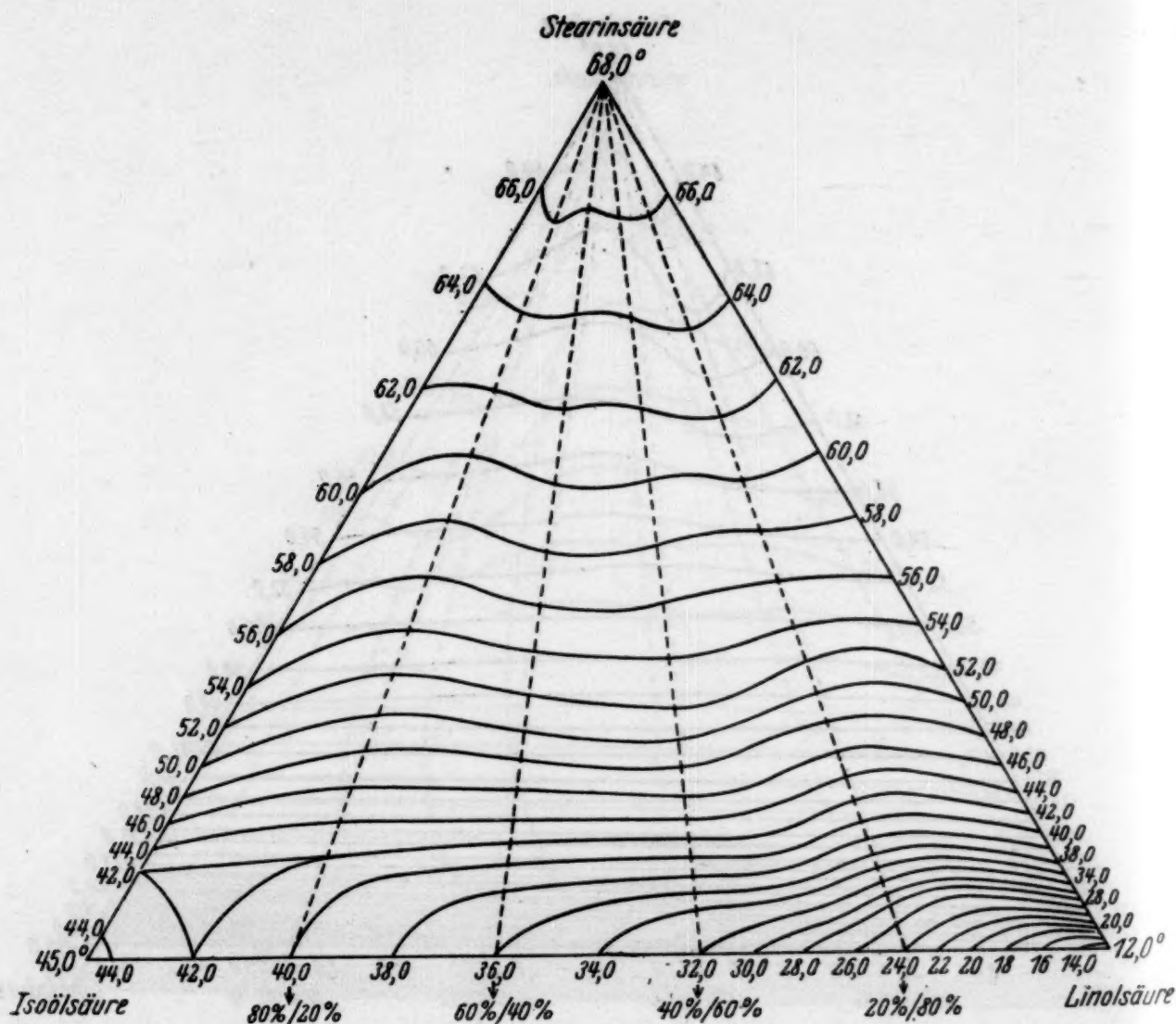


Fig. 21.

Bezüglich des Reaktionsverlaufes gibt es nun zwei in Wirklichkeit sicher nicht zutreffende Grenzfälle.

I. Im angenommenen Gemisch mit 59·5% Linol- und 40·5% Ölsäure werden beide Säuren mit gleicher Geschwindigkeit direkt zu Stearinsäure hydriert. Die Reaktionsbahn würde dann der Geraden A—S in Fig. 23 entsprechen.

II. Würde die Hydrierung von Linolsäure nicht direkt, sondern stufenweise über Ölsäure vor sich gehen und die erste Stufe

um so viel schneller verlaufen als die Hydrierung von Ölsäure zu Stearinsäure, so daß zuerst aus Linolsäure sich praktisch zuerst nur Ölsäure bildet und erst nach vollem Verlauf der Hydrierung nach der ersten Stufe die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure einträte, mit natürlich viel langsamerer Geschwindigkeit, so würde die Reaktionsbahn etwa durch $A-O$, der ersten Stufe entsprechend, und $O-S$, der zweiten Stufe entsprechend, verlaufen. Diese Reaktionsbahnen werden in Wirklichkeit, je nach dem größeren

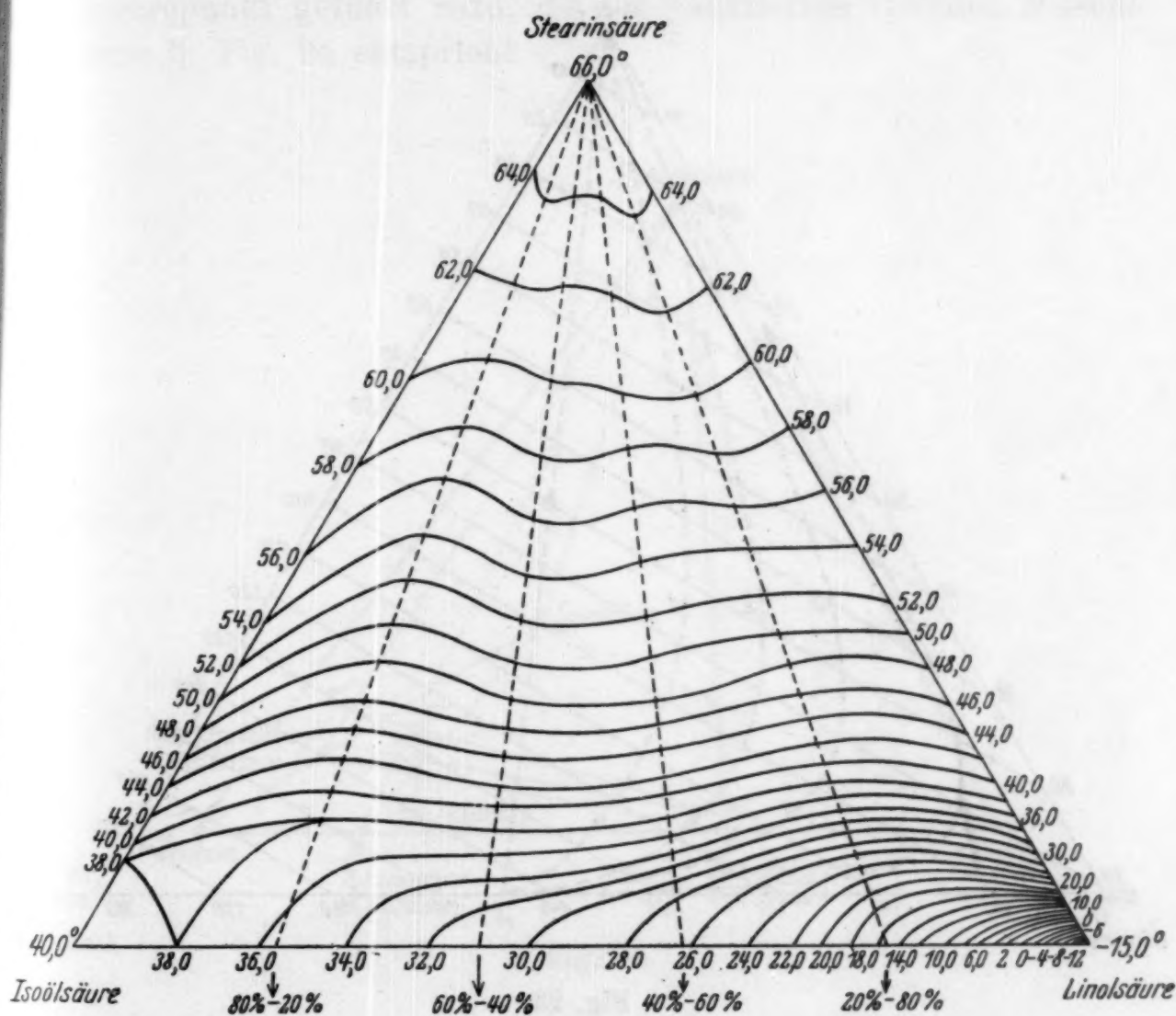


Fig. 22.

oder geringeren Verhältnis der Reduktionsgeschwindigkeit der Linolsäure in erster Stufe und der Ölsäure zwischen diesen Grenzfällen, verlaufen etwa wie die parabolischen Kurven 1—4 in Fig 23. Diese werden natürlich genau den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit der Verminderung des Nichtsättigungsgrades angeben. Eine allfällige Reduktion von Linolsäure zu höher schmelzender Isoölsäure bzw. eine Umlagerung zu Isoölsäure käme aus den aus Jodzahlen abgeleiteten Reaktionsbahnen nicht zum Aus-

druck, sondern nur eventuell aus Rhodanzahlen, die die weniger gesättigten Säuren angeben. Denn das gleiche Diagramm Fig. 23 gilt auch genau, wenn wir statt Ölsäure Isoölsäure setzen.

Bei der kinetischen Verfolgung der Reduktion würden also die aus Jodzahlen abgeleiteten als etwa 1—4 angenommenen Reaktionsbahnen nur dann mit den auf Grund von entsprechenden Schmelz- und Erstarrungspunkten ableitbaren Reaktionsbahnen

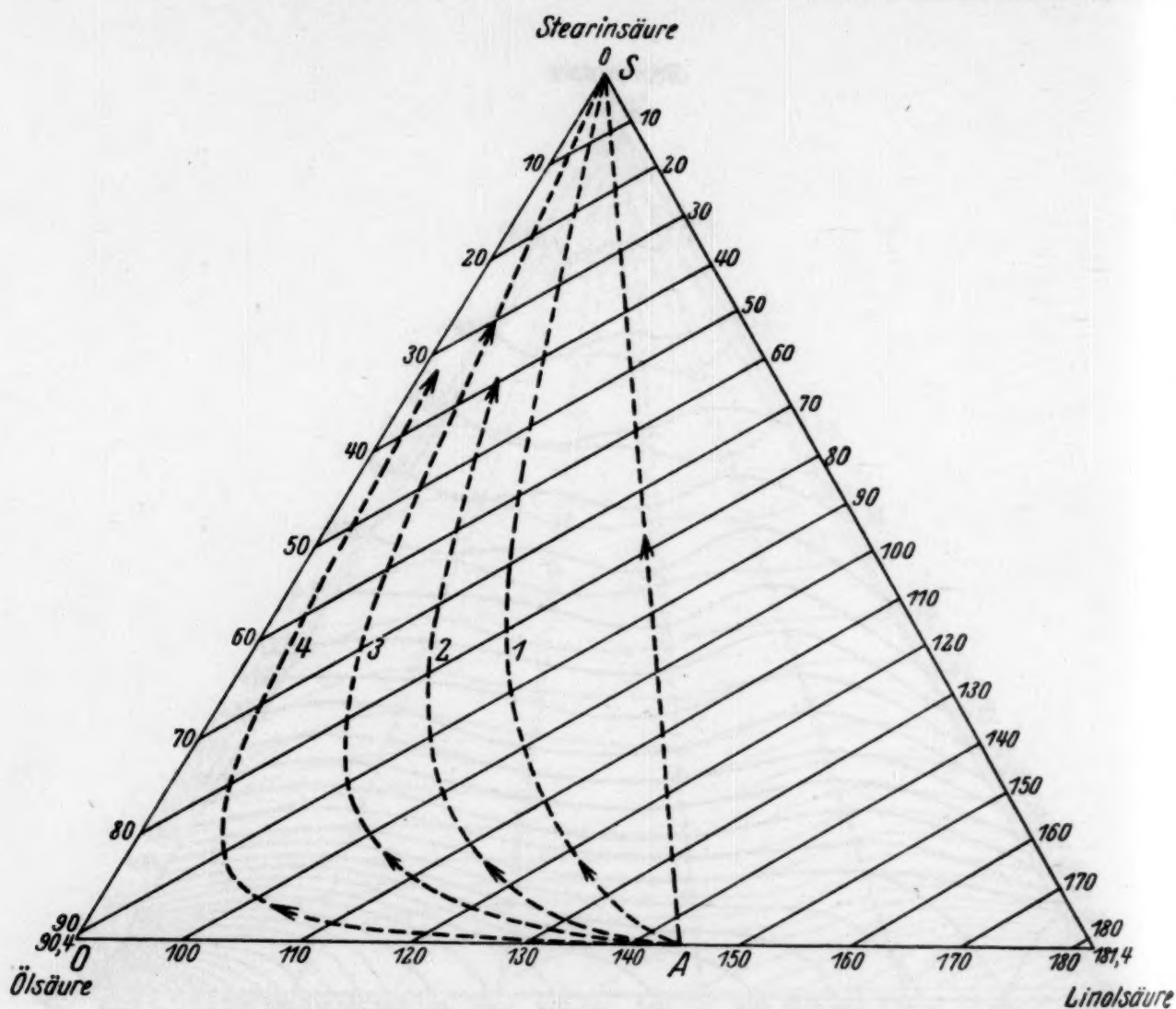


Fig. 23.

übereinstimmen und z. B. in dem Diagramm in Fig. 19 die gleiche Lage *A S*, 1, 2, 3, 4, *A O S* haben wie im Jodzahldiagramm Fig. 23 und die Zusammensetzung der Gemische in den einzelnen Zeitpunkten angeben, wenn nur Ölsäure und Stearinsäure als Produkte der Reduktion aufträten. In Wirklichkeit tritt zumindest aber noch „Isoölsäure“ als weitere Komponente auf. Es ist hierbei von der gleichfalls möglichen Umlagerung von Linolsäure zu isomeren höher schmelzenden Linolsäuren abgesehen.

Die Reaktionsbahn wäre also als Raumkurve in einem

Tetraeder darzustellen, bei dem zwei Seitenflächen den beiden von uns untersuchten ternären Systemen: Isoölsäure-Linolsäure-Stearinsäure und Ölsäure-Linolsäure-Stearinsäure entsprechen, das schematisch in Fig. 24 dargestellt erscheint.

Im hydrierten Baumwollsaamenöl ist das Verhältnis Ölsäure-Linolsäure-Isoölsäure: 71 : 11 : 18. Diesem Verhältnis entspricht ein Punkt *E* auf einer Geraden, die vom Punkte „*N*“, entsprechend 13·2% Linolsäure und 86·8% Ölsäure, gegen den Isoölsäurepunkt geführt wird, die der punktierten Geraden *N*-Isoölsäure in Fig. 24 entspricht.

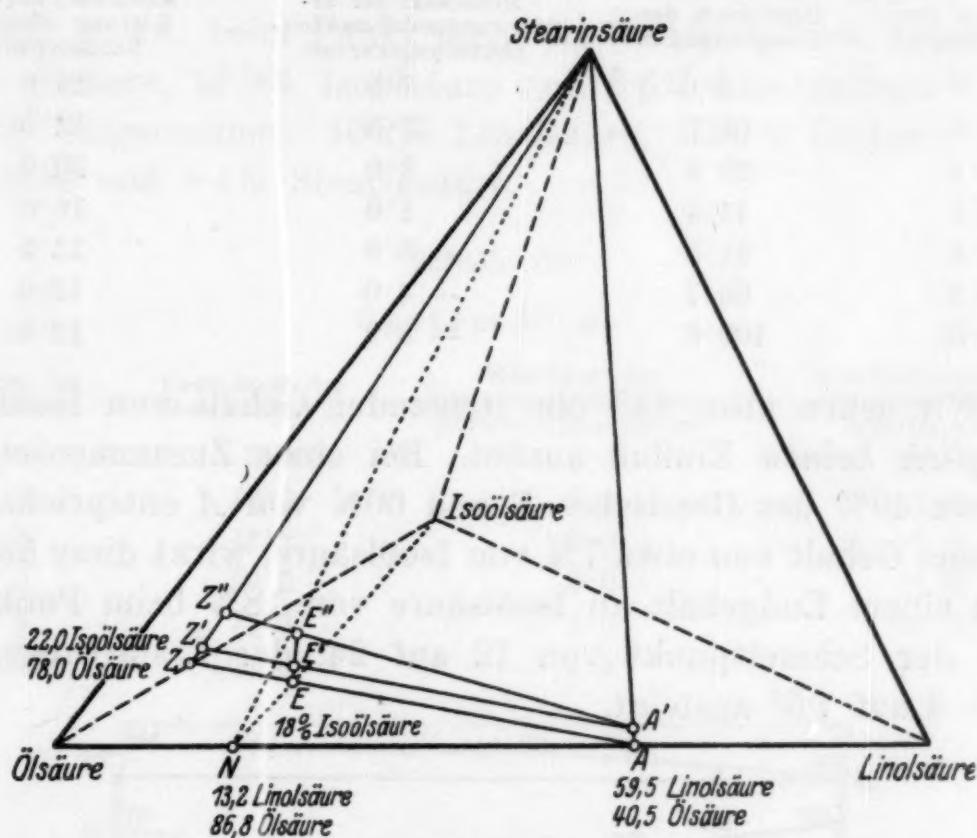


Fig. 24.

Wenn sich keine Stearinsäure bildet, kommt für uns das ternäre System: Ölsäure-Linolsäure-Isoölsäure in Frage, wie es in Fig. 24 durch die Tetraedergrundfläche dargestellt ist.

Der Punkt *A* in Fig. 24 stellt jenes Verhältnis von Ölsäure und Linolsäure vor, das dem nicht hydrogenisierten Baumwollsamöhl entspricht. Bildet sich keine Isoölsäure, führt die Hydrierung vom Punkt *A* nach dem Punkt *N* bzw. gegen reine Ölsäure. Bei Berücksichtigung der während der Hydrierung erfolgenden Bildung von Isoölsäure verschiebt sich das Verhältnis

von Ölsäure-Linolsäure längs der Linie *A—Z* über *E*, wenn wir annehmen, daß sich keine Stearinsäure bildet.

Um den härtenden Einfluß der Isoölsäure zu studieren, haben wir ein pseudobinäres System untersucht, das, im Schnitte *A—Z* liegend, von der Zusammensetzung *A* an bis zum Punkte *E* von 0% bis 18% steigende Mengen an Isoölsäure enthält.

Die Erstarrungs- und Schmelzpunkte dieses pseudobinären Systems mit den Komponenten *A* und *E* sind in der Tabelle 24 wiedergegeben und in der Fig. 25 graphisch dargestellt.

Tabelle 24.
System *E—A*.

Gewichts% der Komponente <i>E</i>	Gewichts% der Komponente <i>A</i>	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
100·0	0·0	7·5	24·0
83·3	16·7	5·5	22·0
71·4	28·6	3·0	20·0
55·6	44·4	1·0	16·0
38·5	61·5	— 3·0	13·0
33·3	66·7	— 4·0	12·0
0·0	100·0	— 3·0	12·0

Wir sehen also, daß ein steigender Gehalt von Isoölsäure *anfänglich keinen* Einfluß ausübt. Bei einer Zusammensetzung, die etwa 40% des Gemisches *E* und 60% von *A* entspricht, also bei einem Gehalt von etwa 7% von Isoölsäure, wirkt diese härtend bis zu einem Endgehalt an Isoölsäure von 18% beim Punkte *E*, wobei der Schmelzpunkt von 12 auf 24, der Erstarrungspunkt von — 3 auf 7·5° ansteigt.

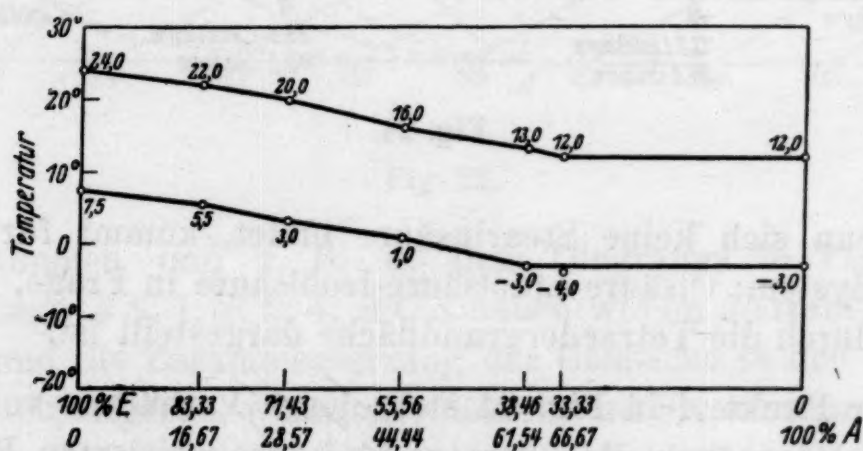


Fig. 25.

Nimmt man das gleiche Diagramm auf wie in Fig. 25, jedoch mit einem konstanten Gehalt von 1·8% Stearinsäure, also bezüglich der Konzentration etwa der Geraden *A'—E'—Z'* des

Raummodelles in Fig. 24 entsprechend, so sehen wir aus den Daten der Tabelle 25 und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 26, daß der härtende Einfluß der Isoölsäurebildung noch vorhanden ist, aber schon bei den sehr geringen Stearinsäuregehalten deutlich zurücktritt.

Nehmen wir nun an, daß sich noch weiter Stearinsäure bildet, u. zw. etwa dem hydrierten Baumwollsaamenöl entsprechend, von einem Anfangsgehalt von 1·8% bis auf 6·6% steigt, so liegen unsere Endmischungen in dem punktiert umrahmten Dreieck: N-Isoölsäure-Stearinsäure in Fig. 24 mit den Komponenten: Stearinsäure, Isoölsäure und dem konstant zusammengesetzten Gemenge: 13·2% Linolsäure + 86·8% Ölsäure als dritter Komponente, u. zw. beim Punkt des Verhältnisses: 7·9% Linolsäure, 51·1% Ölsäure, 12·9% Isoölsäure und 6·6% Stearinsäure¹⁵, bzw. auf 100 umgerechnet: 10·2% Linolsäure, 65·0% Ölsäure, 16·4% Isoölsäure und 8·4% Stearinsäure.

Tabelle 25.
System $E' - A'$.

Gewichts% der Komponente E'	Gewichts% der Komponente A'	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
100·0	0·0	11·0	22·0
83·3	16·7	7·0	21·5
58·8	41·2	3·0	21·0
43·5	56·5	0·0	21·0
28·6	71·4	— 2·0	20·0
0·0	100·0	— 5·0	18·0

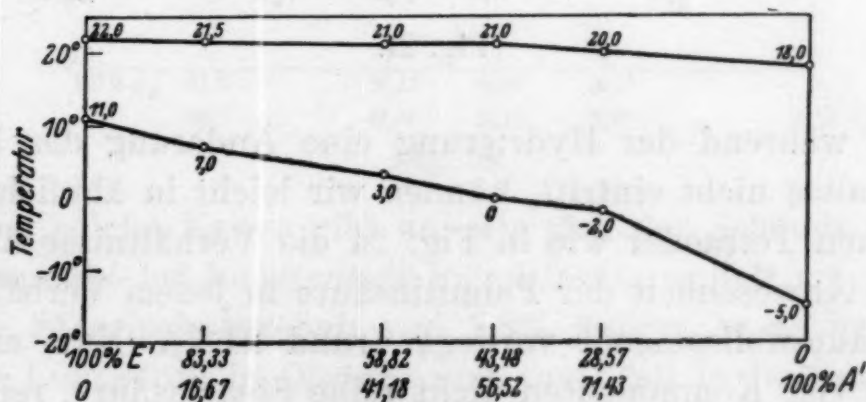


Fig. 26.

Dieser Punkt entspricht also dem Punkt E'' im Tetraeder, auf der Geraden $A' - E''$ liegend. Diese stellt schematisch eine Reaktionsbahn dar, wenn, wie oben angenommen wurde, das Öl-

¹⁵ Diese Zahlen entsprechen den Verhältnissen im nicht verseiften Baumwollsaamenöl.

säure-Linolsäuregemisch bis zu einem Punkt hydriert wird, wo sowohl Isoölsäure als Stearinsäure konform den Verhältnissen bei der Hydrierung von Baumwollsamööl gebildet werden, aber ohne Anwesenheit von Palmitinsäure. Die näheren Daten sind aus der Tabelle 26 und der Fig. 27 ersichtlich, die zeigen, daß der härtende Einfluß steigenden Stearinsäuregehaltes deutlich zum Ausdruck kommt und er viel größer ist als bei bloßer Bildung von Isoölsäure. (Vgl. Diagramm Fig. 26.)

Tabelle 26.
System $E'' - A'$.

Gewichts% der Komponente E	Gewichts% der Komponente A	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
100·0	0·0	29·5	35·0
83·3	16·7	27·5	33·3
58·8	41·2	23·0	30·5
45·5	54·6	21·0	29·0
28·6	71·4	19·0	27·5
0·0	100·0	13·0	21·0

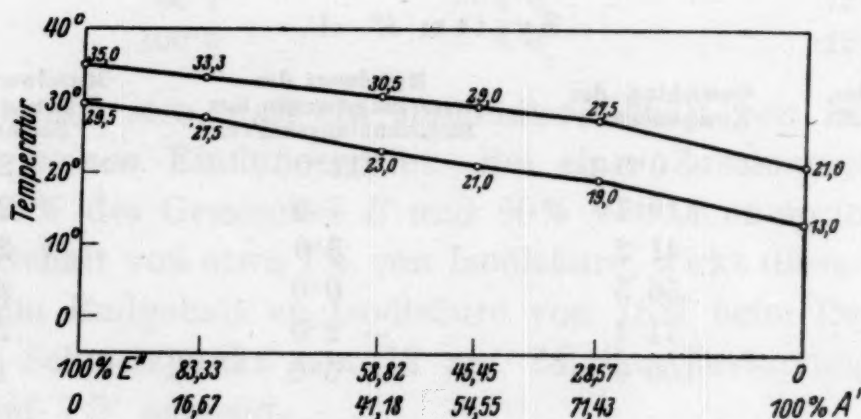


Fig. 27.

Da während der Hydrierung eine Änderung des Palmitinsäuregehaltes nicht eintritt, können wir leicht in ähnlicher Weise im gleichen Tetraeder wie in Fig. 24 die Verhältnisse übersehen, auch bei Anwesenheit der Palmitinsäure in jenem Verhältnis, wie es im Baumwollsamööl vorliegt (rund 21%). Nur erscheinen dann als vier Komponenten nicht reine Stearinsäure, reine Linolsäure, reine Ölsäure, bzw. das Gemisch, das wir als Isoölsäure bezeichneten, sondern konstant zusammengesetzte Gemische dieser Stoffe mit einem Gehalt von rund 21% Palmitinsäure.

Untersuchen wir beispielsweise einen Schnitt $A'_P - E''_P$ der dem vorbehandelten Schnitt $A' - E''$ ohne Palmitinsäure entspricht und bei dem die Zusammensetzung des Anfangs-

punktes A'_P 20.9 Tl. Palmitinsäure, 1.81 Tl. Stearinsäure, 29.2 Tl. Ölsäure, 42.8 Tl. Linolsäure entspricht und in Esterform der Zusammensetzung des nicht hydrogenisierten Baumwollsamensöles konform ist, und der Endpunkt E''_P die Zusammensetzung: 51.5 Tl. Ölsäure, 7.9 Tl. Isoölsäure, 21.0 Tl. Palmitinsäure, 6.7 Tl. Stearinsäure, 12.9 Tl. Isoölsäure hat, konform der Zusammensetzung hydrogenisierten Baumwollsamensöles, so sehen wir aus den Daten der Tabelle 27 und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 28, daß der härtende Einfluß der Isoölsäurebildung und auch der Einfluß der gleichzeitigen Steigerung des Stearinsäuregehaltes bei einem Palmitinsäuregehalt von 20.9% vollkommen zurücktritt.

Tabelle 27.
System $E''_P - A'_P$.

Konstante Menge der Komponente $E''_P = 1\text{ g.}$

Gewichts% der Komponente E''_P	Gewichts% der Komponente A'_P	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
100.00	0.0	35.0	38.0
83.33	16.67	35.0	38.0
58.82	41.18	34.5	37.7
43.48	56.52	34.8	38.0
28.57	71.43	35.0	38.0
0.0	100.00	35.0	39.0

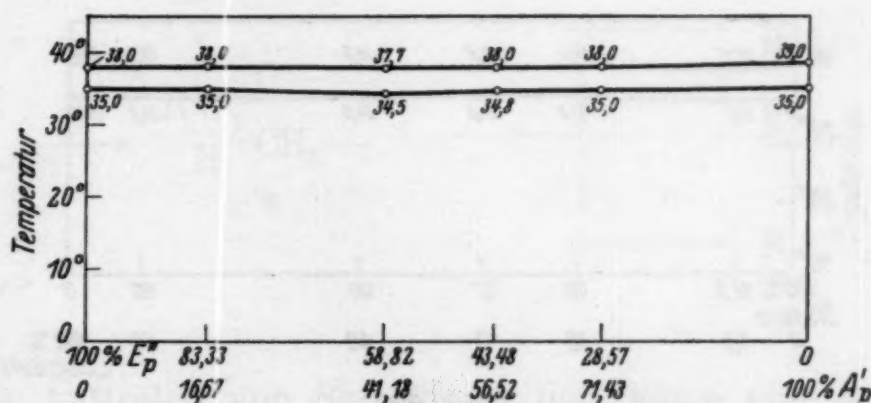


Fig. 28.

Eine solche Kurve gibt an, wie sich der Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt bei konstantem Palmitinsäuregehalt von 21% und geringem Stearinsäuregehalt von 1.8% ändert, wenn bei Hydrierung die Linolsäure in Ölsäure und zum Teil in Isoölsäure übergeht und der ursprüngliche Stearinsäuregehalt von 1.8% auf 6.7% steigt.

Wir sehen, daß die Schmelzpunkte aller Mischungen nur höchstens um einen Grad differieren, und konnten daher die Temperatur von 39° allgemein als den Schmelzpunkt annehmen.

Ebenso variierte der Erstarrungspunkt um 1°, wenn un-

unterbrochen gerührt wurde. Wurde jedoch erst dann gerührt, wenn sich die ersten Kristalle zeigten, dann blieb der Erstarrungspunkt bei allen Gemischen konstant und betrug 35° .

Ganz dieselben Verhältnisse, Unabhängigkeit des Erstarrungs- und Schmelzpunktes von der Zusammensetzung, fanden wir bei der Bearbeitung des Systems: Ölsäure-Linolsäure mit einem konstanten Zusatz von 20.9% Palmitin- und konstant bleibendem Gehalt von 1.8% Stearinsäure, welches in der Tabelle 28 und in der Fig. 29 wiedergegeben ist.

Tabelle 28.

System Ölsäure-Linolsäure.

Mit konstantem Zusatz: 20.9% Palmitinsäure und 1.8% Stearinsäure.

Gewichts% der Linolsäure	Konstanter Zusatz	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
0.0	20.9% Palmitin-, 1.8% Stearinsäure	34.2	38.8
7.5		33.9	37.8
30.0		34.8	39.0
43.0		34.8	38.9
60.0		34.5	38.8
90.0		34.8	39.0
100.0		34.9	39.0

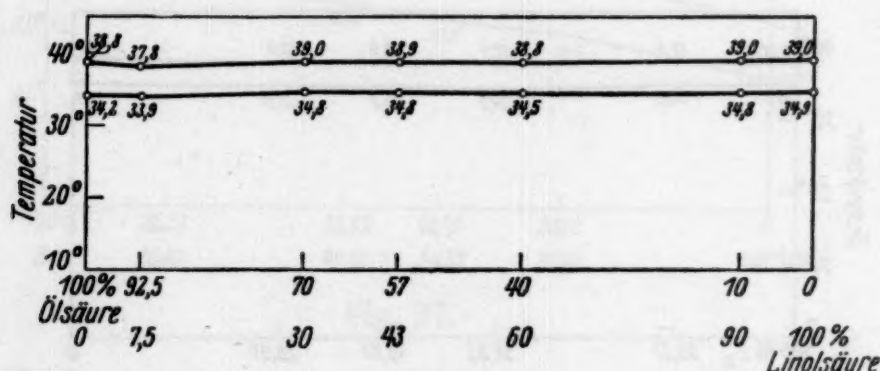


Fig. 29.

Wir sehen, daß bei größerem Gehalt an höher schmelzenden Fettsäuren der Übergang von Ölsäure in Isoölsäure nicht härtend wirkt, indem in derartigen Systemen die Erstarrungspunkte praktisch konstant bleiben.

Dagegen ist im Hinblick auf die Ergebnisse der Praxis bei der Härtung von Triglyzeriden von korrespondierender Zusammensetzung mit einer härtenden Wirkung eines Triisooeins zu rechnen, auch bei relativ hohen Gehalten an Tripalmitin, doch war die korrespondierende Modelluntersuchung wegen der Schwierigkeit der Herstellung von Triisooein nicht möglich.

Über die Einwirkung von Diazo-methan auf Piperonal III¹

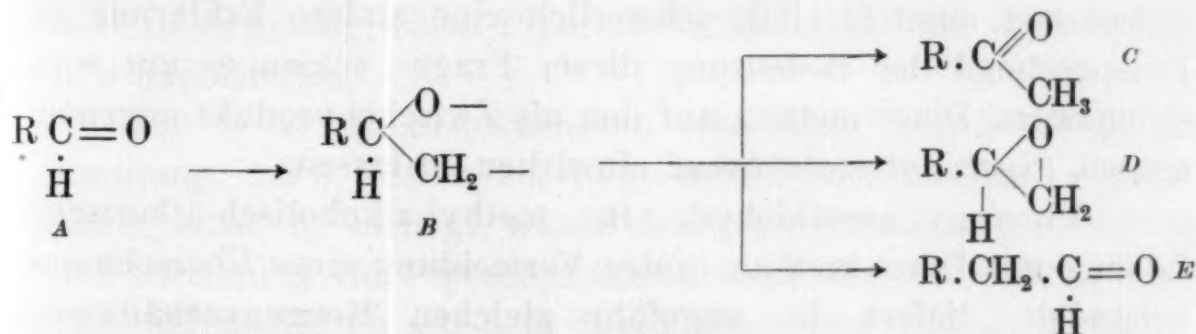
Von

ERICH MOSETTIG und KARL CZADEK

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1930)

Wie in den früheren Mitteilungen gezeigt wurde, nimmt die Reaktion zwischen Diazo-methan und Piperonal unter gewissen Bedingungen einen recht eigenartigen Verlauf. Bei Gegenwart von Methylalkohol bilden sich hierbei als Hauptprodukte *Piperonyl-azeton* und *Safroloxyd*, während das erwartete *Azetopiperon* nur als Nebenprodukt auftritt². Dieser auffallende Reaktionsverlauf ließ sich aber schließlich in ein Reaktionsschema einordnen, das zum erstenmal für die Aldehyd-Diazo-methan-Reaktion von ARNDT³ aufgestellt wurde:



Das Auftreten von *Safroloxyd* ließ kaum eine andere Erklärung zu, als daß die Hauptreaktion in der Richtung $A \rightarrow B \rightarrow E$ verläuft. Das hypothetische Zwischenprodukt *E* (*Piperonyl-azet-aldehyd*) reagiert dann mit Diazomethan weiter, einerseits zu *Piperonyl-azeton*, anderseits zu *Safroloxyd*. Die Reaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$ ist Nebenreaktion, während die Reaktion $A \rightarrow B \rightarrow D$, die in den

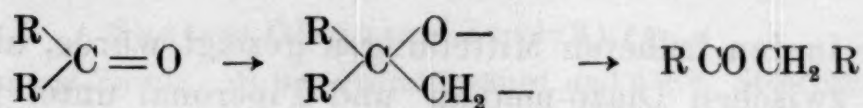
¹ Mitt. I: Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1391. Mitt. II: Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1271.

² Dies sind die einzigen isolierbaren Produkte. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß noch weitere Nebenprodukte in sehr geringen Mengen auftreten.

³ F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1120. Vgl. dazu F. ARNDT, B. EISTERT und I. AMENDE, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1952.

von ARNDT⁴ untersuchten *o*-Nitro-benzaldehyd und Chloral die Hauptreaktion vorstellt, im Falle des Piperonals ganz ausbleibt.

ARNDT, der das bei der Einwirkung von Diazomethan auf *o*-Nitro-benzaldehyd als Nebenprodukt auftretende *o*-Nitro-phenyl-azeton ursprünglich auf ein Weiterreagieren des hypothetischen Zwischenproduktes *E* zurückführt, verläßt dann⁵ diesen Standpunkt und nimmt für die Bildung des homologen Ketons eine Reaktion an, die von *C* (*o*-Nitro-azeto-phenon) aus zu letzterem führt, wie es dem von MEERWEIN und BURNELEIT⁶ aufgestellten Schema für Ketone und Diazomethan:



entsprechen würde.

Bei vielen Aldehyden wird nicht ohne weiteres zu entscheiden sein, ob die dem Typus *C* homologen Ketone von *C* oder *E* aus gebildet werden⁷. Daß im Falle des Piperonals *E* als Zwischenprodukt anzunehmen ist und nicht *C*, konnte schon dadurch gezeigt werden, daß Azetopiperon mit Diazo-methan in keiner Weise zur Reaktion zu bringen ist. Auch die Tatsache an sich, daß Safroloxyd entsteht, läßt schwerlich eine andere Erklärung zu. Entsprechend der Bedeutung dieser Frage schien es uns wünschenswert, Diazo-methan auf den als Zwischenprodukt angenommenen Piperonyl-azetaldehyd einwirken zu lassen.

Piperonyl-azetaldehyd, in methyl-alkoholisch-ätherischer Lösung mit Diazo-methan (unter Vermeidung eines Überschusses) behandelt, liefert in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen Piperonyl-azeton und Safroloxyd, also dieselben Produkte, die man auch, von Piperonal ausgehend, erhält. Piperonyl-azeton wurde als Semikarbazon identifiziert, Safroloxyd als Chlorhydrat und Pikrat seines Piperidino-alkohols.

Mit diesem Experiment ist offenbar eine neuerliche Stütze für die Annahme eines Zwischenproduktes *E* im Piperonalversuch erbracht.

Weiters erschien es uns, im Hinblick auf die Frage der Beeinflußbarkeit der Aldehyd-diazo-methanreaktion durch Substituen-

⁴ Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 446; 61, 1928, S. 1107 und S. 1118.

⁵ Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 46.

⁶ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1840.

⁷ Siehe E. MOSETTIG und L. JOVANOVIĆ, Monatsh. f. Ch. 53 und 54, 1929, S. 427, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Suppl. 1929, S. 427.

ten, nicht uninteressant zu sein, einen Benzaldehyd zu untersuchen, der sowohl eine Methylen-dioxygruppe als auch eine zur Aldehydgruppe orthoständige Nitrogruppe trägt.

Wenn 3,4-Methylendioxy-6-nitro-benzaldehyd (6-Nitro-piperonal oder *o*-Nitro-piperonal) in ätherisch-methylalkoholischer Lösung mit Diazo-methan zur Reaktion gebracht wird, so entsteht als Hauptprodukt ein Körper vom Schmelzpunkt 109—110° und der Bruttoformel $C_9H_7O_5N$ (*a*) und als Nebenprodukt eine Substanz vom Schmelzpunkt 144—144.5° und der Bruttoformel $C_{10}H_9O_5N$ (*b*). Von *a* konnte kein Semikarbazon dargestellt werden. Es ist nicht identisch mit 3,4-Methylendioxy-6-nitro-methyl-phenylketon (*o*-Nitro-azeto-piperon). Dieses wurde durch Nitrierung von Azeto-piperon dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 122.5—123.5°. Die Stellung der Nitrogruppe wurde bewiesen durch Oxydation des Ketons zu einer Nitro-piperonylsäure vom Schmelzpunkt 172°, die sich identisch erwies mit der aus *o*-Nitro-piperonal dargestellten *o*-Nitro-piperonylsäure. Die zweite Möglichkeit ist, daß in *a*, analog zu dem ARNDTSCHEN *o*-Nitro-benzaldehydversuch, das dem Keton isomere Äthylenoxyd vorliegt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, scheint dadurch bewiesen zu sein, daß es gelang, einen Piperidino-alkohol und ein Chlorhydrin von *a* darzustellen.

Von *b* ist ein Semikarbazon erhältlich. Die naheliegende Vermutung, daß 3,4-Methylen-dioxy-6-nitro-phenylazeton (*o*-Nitro-piperonyl-azeton) vorliegt, wurde durch die Darstellung desselben durch Nitrierung von Piperonyl-azeton bewiesen; *b* stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem durch Nitrierung erhaltenen Keton überein, womit gleichzeitig auch ein Beweis für die Stellung der Nitrogruppe in letzterem gegeben ist.

Außer *a* und *b* konnten andere Reaktionsprodukte nicht gefunden werden.

o-Nitro-piperonal stellt sich also im wesentlichen dem von ARNDT untersuchten *o*-Nitro-benzaldehyd zur Seite, und die Methylendioxygruppe, die immerhin einen beträchtlichen Unterschied im Verhalten des Benzaldehyds⁸ und des Piperonals be-

⁸ Benzaldehyd, unter denselben Bedingungen wie Piperonal mit Diazo-methan zur Reaktion gebracht, liefert ca. 40—50% Azetophenon. Ebenso wie Benzaldehyd sind auch einige methoxylhaltige Aldehyde seit längerer Zeit der Gegenstand einer eingehenden Untersuchung, die aber durch äußere Umstände eine Verzögerung erlitt und noch nicht zum Abschluß gebracht werden konnte. Die Reaktion $A \rightarrow C$, die bis vor dem Erscheinen der

wirkt, scheint gegen den Einfluß der orthoständigen Nitrogruppe zurückzutreten⁹.

Da das erste Glied in einer Reihe, wie z. B. Ameisensäure, sich oft in mancher Hinsicht von seinen höheren Homologen unterscheidet, lag der Gedanke nahe, an Stelle des Diazo-methans sein nächstes Homologes, das *Diazo-äthan*, mit Aldehyden reagieren zu lassen. In erster Linie waren wir daran interessiert, das Verhalten des Piperonals zu beobachten.

Wenn Piperonal in ätherisch-äthylalkoholischer Lösung (aber ansonsten unter denselben Bedingungen wie bei den Diazo-methanversuchen) mit Diazo-äthan zur Reaktion gebracht wird, entsteht als Hauptprodukt das dem Piperonal entsprechende *Äthylketon*, das 3,4-Methyldioxy-phenyl-äthylketon. Andere Ketone oder oxydische Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Auch das *o*-Nitro-piperonal zeigt ein analoges Verhalten. Als Hauptprodukt bildet sich bei der Einwirkung von Diazo-äthan das entsprechende Äthylketon, das 3,4-Methyldioxy-6-nitro-phenyl-äthylketon. Dieses Keton liefert kein Semikarbazon. Es wurde auch durch Nitrierung von 3,4-Methyldioxy-phenyl-äthylketon dargestellt. Das aus Nitro-piperonal mit Diazoäthan und das durch Nitrierung erhaltene Keton erweisen sich identisch, wodurch auch die Stellung 6 der Nitrogruppe in letzterem festgelegt erscheint.

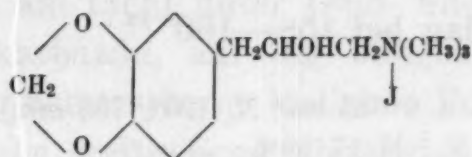
Aus diesen Versuchen, die auch an Benzaldehyd und einer Reihe von methoxylhaltigen Aldehyden durchgeführt werden sollen, scheint hervorzugehen, daß bei Anwendung von Diazo-äthan die Reaktion weniger von den Substituenten beeinflusst wird und die Bildung der zugehörigen Ketoné mehr den Charakter einer Allgemeingültigkeit hat, als dies bei Anwendung von Diazo-methan der Fall ist, wobei wir die Diskussion der Frage, worin

ARNDTSCHEN Untersuchungen als SCHLOTTERBECKSCHE Reaktion, als der alleinige Ausdruck der Reaktion zwischen Aldehyden und Diazo-methan aufgefaßt wurde, scheint in fast allen Fällen entweder ganz zurückzutreten oder mehr oder weniger von den Reaktionen $A \rightarrow D$ und $A \rightarrow E$ begleitet zu sein.

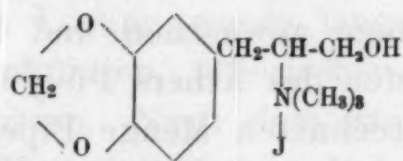
⁹ Damit ist allerdings noch nicht erklärt, wie sich dieser Einfluß der Substituenten geltend macht oder warum die Karbonylgruppe fallweise in dieser oder jener Richtung mit Diazo-methan reagiert. Abgesehen von der noch unklaren Wirkungsweise des Methylalkohols, wird auch den Eigenschaften der auftretenden oder zu erwartenden Reaktionsprodukte bzw. Zwischenprodukte eine gewisse Bedeutung zukommen.

der Unterschied in der Wirkungsweise des Diazo-methans und Diazo-äthans liegen dürfte, aufschieben wollen, bis die Stichhaltigkeit der obigen Annahme an einer größeren Anzahl von Beispielen überprüft werden kann.

Zum Schluß sei noch als Nachtrag zu Mitteilung II (loc. cit.) erwähnt, daß in einer Arbeit von T. TSUKAMOTO über *Mercuriverbindungen des Safrols*¹⁰ das Jodmethylat des aus Safroljodhydrin und Dimethylamin erhaltenen Produktes beschrieben wird. TSUKAMOTO teilt dieser Verbindung, welche nach seinen Angaben bei 150° schmilzt, die Konstitution eines *Jodmethyلاتes des 1-Dimethylamino-2-oxy-3-(3', 4'-methylenedioxyphenyl)-propans*



zu, da sie nicht mit dem von KARRER¹¹ beschriebenen *Jodmethylat des 1-Oxy-2-dimethylamino-3-(3', 4'-methylenedioxyphenyl)-propan*



vom Schmelzpunkt 184° identisch ist.

Wir haben nun nach den Angaben des erstgenannten Autors ebenfalls das Jodmethylat des schon in Mitteilung II beschriebenen Dimethylaminoalkohols von Safroloxyd dargestellt; das so erhaltene Produkt schmolz ebenfalls bei 150°.

Experimenteller Teil.

3, 4 - M e t h y l e n d i o x y - p h e n y l - a z e t a l d e h y d (Homopiperonal) und Diazo-methan.

Dieser Aldehyd wurde nach C. HARRIES und HANS ADAM¹² durch Ozonisation von Safrol dargestellt. Kp.₁₃ 135—140°. Schmelzpunkt des Semikarbazons 177—180° (HARRIES und ADAM geben 179—180° an).

3 g des frisch destillierten Aldehydes wurden in 50 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst. Diese Lösung wurde langsam in eine eisgekühlte ätherische Lösung der berechneten Menge

¹⁰ T. TSUKAMOTO, Journ. pharmac. Soc. Japan 50, 1930, S. 2 bis 8.

¹¹ P. KARRER und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 6, 1923, S. 917.

¹² Ber. D. ch. G. 49, 1916, S. 1030.

(0.77 g) Diazo-methan eingegossen. Nach 24stündigem Stehen wurden der Äther und der Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Der ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit einer gesättigten wässerigen Natriumbisulfitlösung 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Aus dem Bisulfitauszug wurde durch Alkalisieren und Extrahieren mit Äther 1 g eines öligen Produktes gewonnen, das mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumazetat ein Semikarbazon liefert, welches bei 156—160° schmilzt. Nach wiederholtem Umkristallisieren wurde der Schmelzpunkt bei 159—161° gefunden. Der Mischschmelzpunkt mit einem Semikarbazon von Piperonyl-azeton (aus Isosafrol-oxyd), welches bei 161—163° schmolz, lag bei 158—160°¹³.

4.183 mg Substanz gaben 0.635 cm³ N₂ (20°, 753 mm).

Ber. für C₁₁H₁₃O₃N₃: N 17.89%.

Gef.: N 17.52%.

Die mit Natriumbisulfit behandelte ätherische Lösung wird mit verdünnter Kalilauge gewaschen und hinterläßt nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers 1.5 g Öl. Von diesem wurden 1.2 g mit der berechneten Menge Piperidin (vermischt mit dem gleichen Volumen Wasser) im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde geschüttelt und hierauf 4 Stunden auf 100° erhitzt. Von dem basischen Reaktionsprodukt¹⁴ (nichtbasische Anteile konnten nur in sehr geringer Menge isoliert werden) wurde aus 0.2 g das Pikrat dargestellt, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 176—178° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des Piperidinoalkohols von Safrol-oxyd (vom Schmelzpunkt 177—178°) liegt bei 175—177°.

4.534 mg Substanz gaben 0.443 cm³ N₂ (18°, 748 mm).

Ber. für C₂₁H₂₄O₁₀N₄: N 11.38%.

Gef.: N 11.28%.

0.3 g des Piperidinoalkohols wurden in absolutem Äther gelöst und durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Chlorhydrat übergeführt. Dieses wurde aus Essigester unter Zusatz von etwas Alkohol umkristallisiert und zeigt den Schmelz-

¹³ Der Schmelzpunkt liegt um 3—4° tiefer als der gewöhnlich fundene, was auf nicht zu entfernende Verunreinigungen schließen läßt. Das Aussehen der Kristalle und der Mischschmelzpunkt lassen es jedoch ganz außer Zweifel, daß hier Piperonyl-azeton vorliegt.

¹⁴ Die Aufarbeitung erfolgte in der in Mitteilung II beim Safroloxyd beschriebenen Weise.

punkt 165—166°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Chlorhydrat des Piperidinoalkohols von Safrol-oxyd (Schmelzpunkt 165 bis 167°) gibt keine Depression.

3,4-Methylenedioxy-6-Nitrobenzaldehyd
(6-Nitropiperonal) und Diazo-methan.

6-Nitropiperonal wurde nach der Vorschrift von JOHN B. EKELEY und MARGARET S. KLEMME¹⁵ dargestellt. Der über die Bisulfitverbindung gereinigte und aus Alkohol umkristallisierte Aldehyd zeigt den Schmelzpunkt 98·5° (schwach gelb gefärbte Nadelchen, die sich am Licht unter Gelb- und Braunfärbung zersetzen). Das Semikarbazon, auf die übliche Weise dargestellt, ist ein in Alkohol äußerst schwer lösliches Pulver, das einen von der Art des Erhitzens weitgehend abhängigen Zersetzungspunkt zwischen 240 und 280° zeigt¹⁶.

10 g Nitropiperonal wurden in 150 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst. Diese Lösung wurde langsam zu einer mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten ätherischen Lösung von Diazo-methan (2·5 g) gegossen. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird der Äther und Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Der so erhaltene Kristallbrei wurde mit Methylalkohol angerieben und scharf abgesaugt. Der Schmelzpunkt dieses schwach gelb gefärbten kristallinen Rohproduktes liegt bei 94—98° (zirka 11 g). Durch eine sehr mühselige fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol konnte dieses Rohprodukt in die zwei in ihrer Löslichkeit kaum verschiedenen Substanzen *a* und *b* zerlegt werden, u. zw. in einem Mengenverhältnis von ungefähr 9 : 1.

Das Hauptprodukt *a*, 3,4-Methylenedioxy-6-nitro-phenyl-äthylenoxyd, welches bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert wurde, stellt schwach gelb gefärbte Kristallaggregate vor, die bei 109—110° schmelzen.

0·1198 g Substanz gaben 0·2257 g CO₂ und 0·0345 g H₂O

8·179 mg „ „ 0·489 cm³ N₂ (21°, 748 mm).

Ber. für C₉H₇O₅N: C 51·66, H 3·37, N 6·70%.

Gef.: C 51·38, H 3·22, N 6·83%.

0·5 g von *a* werden in 5 cm³ thiophenfreiem Benzol mit der berechneten Menge Piperidin im Einschmelzrohr 5 Stunden auf

¹⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1928, S. 2711.

¹⁶ Vgl. A. H. PARIJS, Rec. trav. chim. 49, 1930, S. 20.

100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen. Die ätherisch-benzolische Lösung wird mit Wasser gewaschen und schließlich mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die salzsauren Auszüge werden alkalisiert und der sich ausscheidende Aminoalkohol wird in Äther aufgenommen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung erhält man nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers 0.42 g eines kristallinen Rückstandes. Benzin eignet sich noch am besten als Kristallisationsmittel. Man erhält schwach gelb gefärbte Nadelchen, die bei 79° schmelzen und äußerst empfindlich gegen Licht sind. Auf diese Ursache dürften auch die nicht sehr befriedigenden Werte der Elementaranalyse zurückzuführen sein.

- I. 0.1052 g Substanz gaben 0.2208 g CO₂ und 0.0512 g H₂O.
 II. 3.478 mg „ „ 7.348 mg CO₂ „ 2.041 mg H₂O
 8.051 mg „ „ 0.660 cm³ N₂ (23°, 759 mm).

Ber. für C₁₄H₁₈O₅N₂: C 57.12, H 6.17, N 9.52%

Gef.: I. C 57.24, H 5.44%.

II. C 57.62, H 6.57%, N 9.44%.

0.3 g von *a* wurden in Pyridin mit Pyridinchlorhydrat erwärmt¹⁷.

Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in 10%ige Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt 0.12 g Substanz, deren Reinigung auf erhebliche Schwierigkeiten stößt und am besten durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther durchzuführen ist. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen mikrokristallinen gelben Pulvers liegt bei 128 bis 129°.

4.866 mg Substanz gaben 2.810 mg AgCl.

Ber. für C₉H₈O₅NCl: Cl 14.44%.

Gef.: Cl 14.29%.

Das Nebenprodukt *b*, 3,4-Methylenedioxy-6-nitro-phenyl-azeton, in Methylalkohol etwas leichter löslich als *a*, kristallisiert in schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmelzpunkt 144—144.5°.

3.594 mg Substanz gaben 7.130 mg CO₂ und 1.355 mg H₂O

4.913 mg „ „ 0.284 cm³ N₂ (23°, 746 mm).

Ber. für C₁₀H₈O₅N: C 53.79, H 4.07, N 6.28%.

Gef.: C 54.11, H 4.22, N 6.54%.

¹⁷ Hiebei wurden genau die von ARNDT beim *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd (Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1111) angegebenen Versuchsbedingungen eingehalten.

Das Semikarbazon, welches auf die übliche Weise hergestellt wurde, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, bei 216° (unter Zersetzung).

3·470 mg Substanz gaben $0\cdot599\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (24° , 748 mm).

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$: N 20·00%.

Gef.: N 19·53%.

Darstellung von 3,4-Methylenedioxy-6-nitrophenylazeton durch Nitrierung von Piperonylazeton.

Zu einer in einem Scheidetrichter befindlichen Lösung von 1 Teil Piperonylazeton in 10 Teilen Chloroform werden unter Kühlung mit Leitungswasser und andauerndem Schütteln zirka 2 Teile konzentrierte Salpetersäure ($d\ 1\cdot42$) in kleinen Portionen zugesetzt und weiterhin so lange geschüttelt, bis die rotviolette Farbe ins Bräunliche übergegangen ist. Nach dem Abtrennen der Chloroformschicht wird die Salpetersäure noch zweimal mit Chloroform ausgezogen. Zur Entfernung der Salpetersäure werden die vereinigten Chloroformlösungen zweimal mit Wasser durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter gegossen. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbleibende kristalline Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert und zeigt einen Schmelzpunkt von $144\text{--}144\cdot5^{\circ}$. Ausbeute fast theoretisch.

0·1438 g Substanz gaben $0\cdot2846\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0526\text{ g H}_2\text{O}$

4·620 mg „ „ $0\cdot265\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (24° , 745 mm).

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$: C 53·79, H 4·07, N 6·28%.

Gef.: C 53·98, H 4·09, N 6·46%.

Der Mischschmelzpunkt mit *b* zeigt keine Depression.

Das aus Alkohol umkristallisierte Semikarbazon schmilzt bei 216° unter Zersetzung.

5·664 mg Substanz gaben $0\cdot974\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (24° , 748 mm).

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$: N 20·00%.

Gef.: N 19·45%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Semikarbazon von *b* zeigt keine Depression.

Darstellung von 3,4-Methylenedioxy-6-nitrophenyl-methylketon (*o*-Nitro-azetopiperon).

Zu einer Lösung von Azetopiperon¹⁸ in Chloroform (auf 1 Teil Keton ungefähr 10 Teile Chloroform), die sich in einem Scheidetrichter befindet, werden unter Kühlung im Leitungswasser und unter andauerndem Schütteln 2 Teile konzentrierte Salpetersäure (d 1.42) in kleinen Portionen zugesetzt. Die Lösung nimmt eine grünliche Färbung an, die gegen Ende der Nitrierung in eine bräunliche übergeht. Die Aufarbeitung erfolgt analog der bei der Nitrierung von Piperonylazeton angegebenen. Die Ausbeuten betragen im günstigsten Fall 70—80% der Theorie. Beim Nitrieren in zu verdünnter Lösung oder bei zu starker Kühlung sinken die Ausbeuten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist das Reaktionsprodukt schmelzpunktkonstant. Schwach gelb gefärbte Blättchen. Schmelzpunkt 122.5 bis 123.5°.

0.1517 g Substanz gaben 0.2877 g CO₂ und 0.0423 g H₂O

5.451 mg „ „ 0.333 cm³ N₂ (24°, 748 mm).

Ber. für C₉H₇O₅N: C 51.66, H 3.37, N 6.70%.

Gef.: C 51.72, H 3.12, N 6.91%.

Das Semikarbazon, das nur in mäßiger Ausbeute durch sechsstündiges Kochen des Ketons in wässrig-alkoholischer Lösung mit Semikarbazid-chlorhydrat und Natriumazetat erhalten werden kann, schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, bei 224—226°. Schwach gelb gefärbte Blättchen.

2.457 mg Substanz gaben 0.475 cm³ N₂ (28°, 746 mm).

Ber. für C₁₀H₁₀O₅N₄: N 21.06%.

Gef.: N 21.52%.

Oxydation von *o*-Nitroazetopiperon zu *o*-Nitropiperonylsäure.

o-Nitro-azetopiperon wird in der zirka zehnfachen Menge Chloroform mit der berechneten Menge einer 2.5%igen wässrigen Natriumhypochloritlösung¹⁹ auf der Maschine geschüttelt. Nach der Trennung der Schichten wird die wässrige Lösung noch

¹⁸ Dargestellt nach ERICH MOSETTIG und LENKA JOVANOVIĆ, Monatsh. Chem. 53 und 54, 1929, S. 433, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 433.

¹⁹ GRAEBE, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 2753.

einmal mit Chloroform ausgeschüttelt, mit Bisulfit zur Zerstörung überschüssigen Hypochlorits versetzt und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der sich ausscheidende voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkristallisierten Säure liegt bei 172° .

4·500 mg Substanz gaben $0\cdot273\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (21° , 745 mm).

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$: N 6·64%.

Gef.: N 6·91%.

0·1416 g Subst. verbrauchen $9\cdot05\text{ cm}^3$ einer $0\cdot07467\text{ n}$ -Barytlauge (ber. 8·99)

Die Oxydation von *o*-Nitropiperonal zu *o*-Nitro-piperonylsäure wird in Chloroformlösung durch Schütteln mit alkalischer 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung durchgeführt. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 172° und zeigt, vermischt mit der von *o*-Nitro-azetopiperon erhaltenen Säure, bei der Schmelzpunktsbestimmung keine Depression.

Wenn *o*-Nitro-azetopiperon unter denselben Bedingungen wie sein Isomeres, das 3,4-Methylenedioxy-6-nitro-phenyl-äthylenoxyd, mit Piperidin zur Reaktion gebracht wird, so erhält man neben geringfügigen Mengen salzsäurelöslicher Produkte sehr dunkel gefärbte, harzige Produkte. Es dürften sich hier ähnliche Vorgänge abspielen wie bei der Reaktion zwischen Nitrobenzol und Piperidin²⁰, wobei Dehydrierung des Piperidins durch die Nitrogruppe vor sich geht, unter Reduktion der letzteren. Bei der Umsetzung des Äthylenoxydes findet offenbar vor dieser dehydrierenden Wirkung der Nitrogruppe auf das Piperidin eine Anlagerung desselben an das Oxyd statt.

Piperonal und Diazo-äthan.

Eine Lösung von 7 g Piperonal in 50 cm^3 absolutem Äthylalkohol wird zu einer gut gekühlten ätherischen Diazo-äthanlösung (Gehalt an Diazo-äthan 2·96 g) zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht zuerst in der Kältemischung und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde der Alkohol und Äther im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Äther gelöst und mit einer gesättigten Natriumbisulfitlösung 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Aus dem wässrigen Bisulfitauszug wurden 0·18 g Öl erhalten, das sich im wesentlichen als unverändertes Piperonal erwies. (Schmelzpunkt des Semi-

²⁰ LELLMANN und GELLER, Ber. D. ch. G. 21, 1888, S. 1921.

karbazons 222—224°, Mischschmelzpunkt mit Piperonal-semikarbazon keine Depression.)

Aus der mit Bisulfit behandelten ätherischen Lösung wurden nach Verdampfen des Äthers 9 g Öl erhalten. 1.5 g dieses Öles gaben mit Semikarbazid-chlorhydrat und Natriumazetat 1.11 g Semikarbazon, was zirka 60% an Keton entspräche. Das Semikarbazon zeigt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, einen Schmelzpunkt von 184.5—185°.

6.909 mg Substanz gaben 1.086 cm³ N₂ (19°, 746 mm).

Ber. für C₁₁H₁₃O₃N₃: N 17.87%.

Gef.: N 18.04%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Semikarbazon von 3,4-Methylendioxy-phenyläthylketon, welches nach O. WALLACH und F. J. POND²¹ über Isosafrol-dibromid dargestellt wurde, zeigte keine Depression.

Um zu sehen, ob neben dem Keton auch oxydische Produkte vorhanden sind, wurden 4 g des Öles unter der Annahme, daß es 60% Keton enthalte, mit der berechneten Menge Piperidin, vermischt mit dem gleichen Volumen Wasser, im Einschmelzrohr 2 Stunden geschüttelt und schließlich 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nichtbasische Produkte wurden auf die übliche Weise 3.1 g erhalten, die mit Semikarbazid als einzig faßbares Produkt das schon erwähnte Semikarbazon vom Schmelzpunkt 184—185° lieferten. An basischen Anteilen wurden 0.3 g eines dunklen Öles isoliert, von dem jedoch keinerlei kristallisierte Derivate erhalten werden konnten. Bei einem zweiten Piperidinanlagerungsversuch mit 2.55 g wurde durch 6 Stunden auf 100° erhitzt. Basische Produkte bildeten sich nur in verschwindender Menge. An nicht-basischen Anteilen wurden 2 g isoliert.

Da das Rohöl einerseits wahrscheinlich noch Alkohol enthielt und anderseits die Ausbeutebestimmung an Keton mit Hilfe des leichtlöslichen Semikarbazons um ein Beträchtliches zu tief ausfällt, ist anzunehmen, daß der wirkliche Betrag an Äthylketon höher ist als der oben angegebene. Jedenfalls war es nicht möglich, neben diesem mit Semikarbazid ein anderes isomeres oder homologes Keton nachzuweisen. Ebenso spricht der Umstand, daß mit Piperidin praktisch keine Anlagerungsprodukte erhalten werden konnten, dafür, daß auch Oxyde in nicht nennenswertem Betrag vorhanden sind.

²¹ Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 2714.

3,4-Methylenedioxy-6-Nitrobenzaldehyd
(*o*-Nitropiperonal) und Diazo-äthan.

Eine gekühlte Lösung von 13 g *o*-Nitropiperonal in 60 cm³ Äthylalkohol wurde langsam zu einer mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten ätherischen Diazo-äthanlösung (Gehalt an Diazo-äthan 4.2 g) zufließen gelassen. Nachdem die Stickstoffentwicklung beträchtlich nachgelassen hatte, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Äthers im Vakuum hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Öl, welches beim Versetzen mit etwas Alkohol zu einem Kristallbrei erstarrt. Nach 24 Stunden wurden aus diesem durch scharfes Absaugen auf der Nutsche 8 g und nach Einengen der Mutterlauge noch weitere 3 g an schwach gelb gefärbtem, kristallisiertem Rohprodukt gewonnen. Am besten läßt sich dieses aus Methylalkohol umkristallisieren. Die Reinigung ist mühselig, da das Produkt sehr dazu neigt, aus seiner heißen Lösung ölig auszufallen. Nach wiederholtem Umkristallisieren wird ein Schmelzpunkt von 69° erreicht.

0.1792 g Substanz gaben 0.3532 g CO₂ und 0.0631 g H₂O

4.423 mg „ „ 0.251 cm³ N₂ (20°, 756 mm).

Ber. für C₁₀H₉O₅N: C 53.79, H 4.07, N 6.28%.

Gef.: C 53.75, H 3.94, N 6.58%.

Ein Semikarbazon konnte von diesem Produkt trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten werden.

Versuche zur Anlagerung von Piperidin zeigten dasselbe Bild wie die oben beschriebenen, beim *o*-Nitro-azetopiperon durchgeführten diesbezüglichen Versuche.

Es gelang nicht, neben dem bei 68—69° schmelzenden Keton Nebenprodukte nachzuweisen oder zu identifizieren.

Darstellung von 3,4-Methylenedioxy-6-nitrophenyläthylketon durch Nitrierung von 3,4-Methylenedioxy-phenyläthylketon.

Die Nitrierung wird in der beim Azetopiperon angegebenen Weise durchgeführt. Nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zur Chloroformlösung des Ketons färbt sich diese tiefblau. Wenn die Lösung eine braune Farbe angenommen hat, ist die Reaktion beendet. Man erhält schließlich ein dunkles und zähes

Öl, aus dem sich nach tagelangem Stehen Kristalle abzuscheiden beginnen. Die Ausbeuten an kristallisiertem Produkt sind gering. Die Abtrennung von den öligen und harzigen Produkten ist langwierig und infolge der Leichtlöslichkeit des kristallisierten Anteiles auch verlustreich. Der Schmelzpunkt des aus Methylalkohol wiederholt umkristallisierten Produktes liegt bei 68—69°.

4·465 mg Substanz gaben 8·786 mg CO₂ und 1·689 mg H₂O

4·034 mg „ „ 0·243 cm³ N₂ (30°, 732 mm).

Ber. für C₁₀H₉O₅N: C 53·79, H 4·07, N 6·28%.

Gef.: C 53·67, H 4·23, N 6·53%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem aus *o*-Nitropiperonal und Diazo-äthan erhaltenen Produkt vom Schmelzpunkt 68—69° liegt bei 68—69°.

Über den Farbstoff des Akazienholzes

Von

LEOPOLD SCHMID und KATHE PIETSCH

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1930)

Die chemische Erforschung zahlreicher besonders technisch verwerteter Farbhölzer ist schon seit langem Grund chemischer Untersuchungen. (Literatur bei CZAPEK, Biochemie der Pflanze, III. Bd., II. Aufl., Jena 1921, S. 402—443; HERZIG¹, V. KONSTANECKY², PERKIN³, RUPE und LENZINGER in Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, 6. Bd., Berlin 1911; A. VOGEL, Untersuchungen über den Bau und das mikrochemische Verhalten der wichtigsten Farbhölzer des Handels, Lotos Jg. 23, 1873, S. 49 und 157.)

Ihrer chemischen Natur nach sind die Holzfarbstoffe vorwiegend Derivate des Flavons, das ja mit seinem Ringsystem die Stammsubstanz der Flavonfarbstoffe und auch der Anthozyane (Morin $C_{15}H_{10}O_7$, Fisetin $C_{15}H_{10}O_6$, Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$, Pelargonidin $C_{15}H_{11}O_6Cl$, Zyanidin $C_{15}H_{11}O_6Cl$, Delphinidin $C_{15}H_{11}O_7Cl$) ist, und Derivate des Anthrazens (Morindon $C_{15}H_{10}O_5$, Alizarin $C_{14}H_8O_4$). Eine besondere Gruppe bilden das Brasilin und Haematoxylin. Manche von ihnen sind technisch verwendete Produkte. Daneben finden sich aber auch Holzfarbstoffe, die technisch nicht verwertet werden. Zu diesen technisch nicht verwerteten Farbstoffen zählt jener des Akazienholzes, der bis jetzt noch nicht näher beschrieben ist. Ein Trivialname liegt für diesen Körper nicht vor. Als Akazienfarbstoff wurde in den Blüten von

¹ Monatsh. Chem. 5, 1884, S. 72, 6, 1884, S. 863, 9, 1888, S. 507 und 548, 12, 1896, S. 172, 14, 1893, S. 39, 15, 1894, S. 683, 16, 1895, S. 312, 17, 1896, S. 421, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 93, 1884, S. 72, 94, 1885, S. 863, 97, 1888, S. 507, 548, 100, 1891, S. 172, 102, 1893, S. 39, 103, 1894, S. 683, 104, 1895, S. 312, 105, 1896, S. 421.

² Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 2302, 37, 1904, S. 784.

³ Chem. News 74, 1896, 120; Journ. Chem. Soc. 71, 1897, S. 1194.

Robinia pseudacacia ein gelber Farbstoff gefunden, der nach den Arbeiten von ZWENGER und DRONKE, Ann. 123, S. 145; E. SCHMIDT und WALLIASCHKO, Arch. pharm. 1904, S. 210, 1909, S. 447, sich als eine glykosidische Verbindung des Kämpferols $C_{15}H_{10}O_6$ und der Rhamnose erwies; dieser ist aber vom Holzfärbstoff verschieden. Über den gelben Farbstoff des Kernholzes ist in der chemischen Literatur außer einer Mitteilung in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien des Jahres 1923 von J. KISSER: „Über histochemische Untersuchung einiger flavonführender Farbhölzer“ keine chemische Angabe zu finden; dies ist die einzige auf den Farbstoff des Akazienholzes überhaupt bezugnehmende Stelle in der Literatur. In genannter Arbeit wird das Hauptaugenmerk darauf gelegt, Kristallisation der Farbstoffe einiger Farbhölzer auf „mikrochemischem“ Weg zu erzielen und die Methodik für diese Zwecke und zum Nachweis festzulegen. Genannter Autor spricht auf Grund von mikrochemischen Reaktionen von einer möglichen Identität des Robinins mit dem Holzfärbstoff, betont aber, daß endgültige Klarheit erst eine makrochemische Untersuchung schaffen könne.

Bevor die chemische Untersuchung einsetzen konnte, mußte die Isolierung des Ausgangsmaterials ausgearbeitet werden. Nach orientierenden Vorversuchen zeigte sich, daß Alkohol als geeignetstes Lösungsmittel in Frage komme. Zur Verwendung gelangten 8 kg Stammholz, das von Akazienbäumen aus Fahndorf in Niederösterreich stammte. Die Holzscheite wurden auf der Drehbank zu feinen Spänen zerfasert und dann in einer Mühle zu Holzmehl vermahlen. In dieser Form wurde das Material einer erschöpfenden Extraktion mit Alkohol unterworfen, die 6 Tage lang dauerte. Das Ende der Extraktion war daran zu erkennen, daß der abfließende Alkohol vollständig farblos war und bei Zusatz von Lauge keine Rotfärbung mehr gab. Die Rotfärbung mit Lauge ist nämlich eine charakteristische Reaktion des Farbstoffes, aus deren Auftreten auf seine Anwesenheit auch in großer Verdünnung (Bläulichrot) geschlossen werden kann. Die alkoholischen Extrakte, welche dunkelbraune Farbe besaßen, wurden im Vakuum auf zirka 7 l eingeeengt und mit Wasser versetzt; dabei fiel ein brauner Niederschlag aus und die dunkelbraune Färbung der Lösung hellte sich gleichzeitig auf. Das Lösen in Alkohol und Ausfällen in Wasser wurde noch zweimal wiederholt; dadurch konnte ein Großteil der Begleitstoffe abgetrennt werden.

Hierauf wurden der durch Fällung mit Wasser erhaltene Niederschlag und die wässerigen Mutterlaugen getrennt aufgearbeitet.

Bei der Aufarbeitung der farbstoffhaltigen Rohfällung stellten sich insofern große Schwierigkeiten entgegen, als die Farbstoffkonzentration im Vergleich zu der großen Menge der Begleitstoffe nur eine sehr geringe war. Ein Aufarbeiten durch Salzbildung mit Säuren war auch nicht möglich, da der Farbstoff mit diesen keine Salze gibt. In Alkalien war er wohl leicht löslich, doch durfte, wie ein Vorversuch zeigte, dieses Lösungsmittel nicht benutzt werden, da alkalische Farbstofflösungen einer schnellen Oxydation unter Zersetzung des Farbstoffes anheimfallen. Es war daher nicht wie bei den Anthozyanen die Möglichkeit gegeben, den Farbstoff als Salz zu isolieren. Schließlich konnten wir eine wenn auch sehr geringe Löslichkeit in Äther beobachten. Nach wiederholten Versuchen, die durchwegs erfolglos blieben, den Farbstoff nämlich durch fraktionierte Fällung aus den verschiedensten Lösungsmitteln (wie Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Azeton, Wasser, Chloroform) anzureichern, mußten wir uns schließlich doch zum unbequemen Weg der Ätherextraktion entschließen; unbequem deshalb, weil die geringe Löslichkeit eine Extraktion auf lange Dauer erforderte. Auch bei dieser Ätherextraktion war sorgfältige Einhaltung bestimmter Bedingungen erforderlich.

Die im Vakuum über Phosphorpentoxyd gut getrocknete Rohfällung wurde in fein gepulvertem Zustand einer kalten Ätherextraktion unterworfen. Dabei ging natürlich anfänglich der Farbstoff mit einer Menge leicht löslicher Begleitstoffe in Lösung. Die ersten Auszüge waren stark grün gefärbt und mußten verworfen werden. Mit der Dauer der Extraktion traten diese Verunreinigungen immer mehr zurück, so daß dann farbstoffreichere Auszüge zu erhalten waren. Zur Ätherbehandlung waren 55 g Rohfällung verwendet worden. Im Ätherextrakt waren 25 g Farbstoff angereichert. Die damit vorgenommene Reinigung war aber noch nicht so weit fortgeschritten, als daß der Farbstoff kristallisiert zu fassen gewesen wäre. Um den Farbstoff auf chemischem Wege, wie dies mit Erfolg beim Apigenin über das gut kristallisierende Azetylapigenin möglich war, schon in dieser Etappe kristallisiert abzuscheiden, war auch noch keine Möglichkeit vorhanden, da ein Versuch, ihn zu azetylieren, wegen der allzu großen Menge der Begleitstoffe noch zu keinem faßbaren Azetyl-

körper geführt hatte. So mußten wir trotz des sehr verlustreichen Weges die mechanische Reinigung weiter fortsetzen. Die weitere Aufarbeitung bestand nun in der erneuten Ätherextraktion der schon einmal nach einer Ätherbehandlung erhaltenen und vom Äther befreiten Extrakte, die nun in der Menge von 25 g vorlagen. Auch hiebei waren die ersten Extrakte wieder grün gefärbt, doch nicht mehr so intensiv wie bei der ersten Ätherbehandlung. Die stark verunreinigten Auszüge wurden wieder vernachlässigt. Mit fortschreitender Ätherbehandlung nahm die Menge der Verunreinigungen in den Extrakten ab, was gleichzeitig auch daran zu erkennen war, daß der ablaufende Äther nicht mehr wie ursprünglich grün, sondern im Laufe der Zeit braun, gelb, hellgelb bis fast farblos war. Die fortschreitende Befreiung des Farbstoffes von den Begleitstoffen war auch an dem Verhalten des Produktes gegenüber Lauge zu erkennen; während der reine Farbstoff mit Lauge eine ausgesprochene Rotfärbung gibt, die mit Säure in Gelb umschlägt, geben die weniger reinen Produkte eine rot und grün fluoreszierende Färbung der alkalischen Lösung. Nachdem der Farbstoff drei Monate dieser Behandlung unterworfen worden war, stellte sich heraus, daß dieses Verfahren nicht unbegrenzt fortgesetzt werden dürfe, da noch ein Begleitstoff vorhanden ist, der in Äther allerdings noch bedeutend schwerer löslich als der Farbstoff ist. In dem Maße, als die Farbstoffkonzentration in den Extrakten zurückgeht, überwiegt dieser Begleitstoff, so daß die Extraktion nicht bis zur Erschöpfung fortgesetzt werden konnte. Die rein gelben Ätherextrakte wurden nun eingedampft, wobei ein dunkelgelber farbstoffreicher Rückstand in der Menge von 9 g verblieb. In dieser Etappe der Aufarbeitung war das Ausgangsmaterial aber schon so rein, daß es möglich war, analog, wie es sich beim Apigenin⁴ bewährt hatte, es durch Überführung in ihm chemisch nahestehende Derivate kristallisiert zu erhalten. Als solches eignete sich sehr gut das Azetylprodukt, welches durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid leicht zugänglich war. Dieser Azetylkörper ergab nach seiner Verseifung mit alkoholischer Salzsäure nun tatsächlich ein wunderschön kristallisiertes Farbstoffmaterial.

Da die Ausbeute in Ätherextrakten schließlich nur 9 g er-

⁴ SCHMID und WASCHKAU, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 83, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 83.

geben hatte, da ferner der Farbstoff in unreinem Zustand sehr leicht auch im Wasser löslich ist, so wollten wir auf die in den Mutterlaugen verbliebenen Farbstoffmengen nicht verzichten, denn diese zeigten noch deutlich die für den Farbstoff charakteristische Färbung mit Lauge. Die wässrig alkoholische Lösung, die beim Ausfällen des Farbstoffes mit Wasser erhalten wurde, engten wir im Vakuum am Wasserbade so lange ein, bis aller Alkohol entfernt war, und unterwarfen die Farbstofflösung der Ätherbehandlung so lange, bis der abtropfende Äther farblos war und mit Lauge nicht mehr die charakteristische Färbung gab. Auch bei der Ätherextraktion der wässrigen Lösung zeigten sich die ersten Partien, die die größte Menge Extrakt gaben, sehr stark durch Begleitstoffe verunreinigt. Es war daher überflüssig, sie einer weiteren Ätherbehandlung zu unterwerfen. Erst in den späteren Extrakten war der Farbstoff in der Menge von 0.7 g zu finden. Diese 0.7 g wurden mit den 25 g gemeinsam der zweiten Ätherextraktion unterzogen. Die Gesamtausbeute an reinem Farbstoffmaterial aus den Ätherextrakten betrug dann 9.4 g Farbstoff.

Da nun die Ausbeute so gering war und die Befürchtung nahelag, daß nennenswerte Mengen Farbstoff in den Verunreinigungen der ersten Ätherextrakte zurückgeblieben waren, versuchten wir, auch aus diesen Teilen den Farbstoff zu gewinnen. Der Rückstand wurde daher vorsichtig einer Behandlung mit Salzsäure zur Hydrolyse von Begleitstoffen unterworfen, analog wie dies mit Erfolg bei den Anthozyanen von WILLSTÄTTER durchgeführt wurde. Alle nach dieser Richtung hin angelegten Versuche konnten die Ausbeute nicht verbessern.

Der Versuch, den aus der Fällung gewonnenen Farbstoff in Alkohol zu lösen und mit Wasser zu fällen, führte ebensowenig zu einem kristallisierten Produkt wie die Versuche, den Farbstoff aus verdünntem Alkohol verschiedenster Konzentration, Chloroform, Essigester, Methylalkohol, heißem Wasser und Azeton umzukristallisieren. Bemerkenswert dabei war nur, daß der Farbstoff im Rohzustand in Wasser sehr leicht löslich war, in diesem Reinheitsgrade aber nicht mehr.

Die Benutzung des Azetylproduktes zur weiteren Veredlung des Farbstoffes hatte aber zur Voraussetzung, daß der Farbstoff nicht als Glykosid vorliege. Nun zeigte aber der aus dem Azetylprodukt gewonnene Farbstoff und der nicht durch Azetylierung

gereinigte Farbstoff Verschiedenheit. Eine Säurebehandlung des Ausgangsmaterials ließ tatsächlich Zucker erkennen. Die Farbstoffkomponente war aber nicht kristallisiert zu fassen. Wir standen nun vor der Wahl, über den Weg der Azetylierung zur kristallisierten Farbstoffkomponente zu gelangen oder durch weitere Umkristallisationsversuche, deren Ergebnis ganz unsicher war, mit dem Glykosid weiter zu arbeiten. Im Hinblick auf die bescheidenen Materialmengen, die uns nur noch zur Verfügung standen (9.4 g), entschlossen wir uns zum ersteren sicheren Weg, nämlich das vorhandene Material über das Azetylprodukt in das kristallisierte Aglykon überzuführen. Die Bedingungen, die bei der Azetylierung herrschen, scheinen auf die Begleitstoffe einen azetolytischen Einfluß auszuüben, der energischer auf diese einwirkt, als dies bei einer Glykosidspaltung mit Salzsäure von 10% erfolgt.

Es wurde nun das rohe nach Ätherbehandlung vorliegende Farbstoffmaterial durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Azetylprodukt übergeführt. Dieser Azetylkörper war nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in wunderschön kristallisierten Nadeln zu erhalten und zeigte nach weiterem Umkristallisieren einen konstant bleibenden Schmelzpunkt von 216° . Durch Verseifung dieses einmal umkristallisierten Azetylkörpers mit 8%iger alkoholischer Salzsäure wurde der Farbstoff in schön kristallisierten Nadeln erhalten. Dieser hatte keinen Schmelzpunkt, sondern erhält sich beim Erhitzen bis 300° deutlich gelb und wird von da an allmählich dunkelgelb und ist schließlich bei 334° ein schwarzbraun zersetztes Produkt. Er ist im Hochvakuum nicht sublimierbar. Auch nach weiterem Umkristallisieren zeigt der Farbstoff beim Erhitzen das gleiche Verhalten. Dieser ist hellgelb gefärbt. Methoxyl- und Oxymethylengruppen waren nicht nachweisbar; außer C, H und O sind keine anderen Elemente am Aufbau des Farbstoffmoleküls beteiligt. Die Verbrennungen ergaben Werte von $C = 59.27\%$ und $H = 3.48\%$. Der Akazienfarbstoff ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Eisessig, Azeton, Lauge und Säure; schwer löslich in Äther, Chloroform und heißem Wasser; unlöslich in kaltem Wasser, Petroläther und Benzol. Mit Eisenchlorid gibt er eine Violettfärbung. Die Färbung mit Lauge ist intensiv bläulich-rot und auch in starker Verdünnung bläulich-rot, wie oben schon bemerkt wurde.

Der abnorm hohe Sauerstoffgehalt von 7 Atomen ließ zunächst den Verdacht auftreten, es könnte im Farbstoff Kristall-

wasser vorhanden sein, doch zeigten daraufhin angelegte Versuche, daß im Hochvakuum von 0.01 mm und bei einer Temperatur von 100°, die schließlich bis 130° gesteigert wurde, keine Gewichtsabnahme eintrat. Darüber hinaus durfte die Temperatur nicht gesteigert werden, da allmählich eine Farbveränderung am Material zu beobachten war, die auf eine Zersetzung schließen ließ. Daß ein Kristallwassergehalt unwahrscheinlich ist, geht auch daraus hervor, da die 10 H im Ring gebunden sein müßten, denn es wäre schwer eine Formulierung von C_{15} und O_6 mit nur 8 H durchzuführen.

Um die Funktion der Sauerstoffatome zu ermitteln, wurde zunächst der reine Farbstoff durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat in das gut kristallisierte Azetylprodukt übergeführt. Dies zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 216°, der auch nach weiterem Umkristallisieren konstant blieb. Die Analyse des Azetylfarbstoffes ergab Werte von $C = 58.32\%$ und $H = 4.12\%$ und $CH_3CO = 41.78\%$. Dieses Azetylprodukt hatte für uns mehrfaches Interesse:

1. Die Möglichkeit, auf einfachem Wege vom rohen Farbstoff zum kristallisierten Aglukon zu gelangen.

2. Es zeigte sich schon bei der Bereitung des Azetylproduktes aus dem rohen Farbstoff, daß dieser Farbstoff, nicht wie dies häufig bei Pflanzenfarbstoffen vorkommt, ein Gemenge von mehreren Farbstoffen vorstellt, denn die Mutterlaugen hatten den gleichen Schmelzpunkt oder ganz naheliegende Schmelzpunkte wie die ersten Kristallisationen⁵. Die späteren Fraktionen des Azetylproduktes zeigten daher nach Umkristallisieren gleichen Schmelzpunkt wie die ersten Fraktionen.

3. Bedeutung hatte das Azetylprodukt durch die Auswertung seiner Azetylbestimmung. Diese zeigte eindeutig das Vorhandensein von fünf freien veresterbaren Hydroxylgruppen an. Dadurch war gleichzeitig auch die Abwesenheit von Kristallwasser in der Bruttoformel $C_{15}H_{10}O_7$ des Ausgangsmaterials noch wahrscheinlicher geworden.

Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein von fünf OH-Gruppen konnten wir durch Methylierungsversuche erbringen.

⁵ HERZIG, Monatsh. Chem. 9, 1888, S. 538, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 97, 1888, S. 538; WILLSTATTER, Liebigs Ann. 408, 1914; SCHMID und WASCHKAU, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 83, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 83.

Als Methylierungsmittel wurde Dimethylsulfat gewählt. Die Analysen ergaben 41.90% Methoxyl. Somit war ein weiterer Beweis für fünf verätherbare OH-Gruppen erbracht.

Durch die Azetylierung und Methylierung war nun die Funktion von fünf Sauerstoffatomen festgelegt. Eine Zinkstaubdestillation ergab, daß kein Anthrachinonfarbstoff vorzuliegen scheint. Die gelbe Nuance in saurer, die rote in alkalischer Lösung zeigt, daß der Farbstoff kein Anthozyan ist. Da ferner die übrigen zwei bis jetzt noch nicht definierten Sauerstoffatome keine Ketonreaktion erkennen ließen, so war die Vermutung nicht unbegründet, es könnte im Akazienfarbstoff ein Flavonderivat vorliegen.

Da im Ausgangsmaterial keine Methoxylgruppen nachzuweisen waren, so war es sehr verlockend, das vollständig methylierte Produkt einem alkalischen Abbau zu unterwerfen, da ja der Abbau eines vollständig methylierten Produktes sicher mit besserer Ausbeute durchzuführen wäre als am freien Ausgangsmaterial. Wir entschlossen uns daher, auf Grund unserer bisherigen Analysenbefunde den auf dem Gebiet der Flavone und Anthozyane von WILLSTÄTTER so vollkommen ausgebildeten Kaliabbau auf diesen Farbstoff zu übertragen. Der verlustreiche Weg bei der Darstellung des Methylproduktes bestimmte uns aber, den alkalischen Abbau nicht am verätherten Farbstoff, sondern am Ausgangsmaterial vorzunehmen.

Nach den zur Ermittlung der Analysendaten und Darstellung von Methyl- und Azetylkörper abgeschlossenen Versuchen verblieb zum Abbau zwecks Konstitutionsermittlung eine Gesamtfarbstoffmenge von 3.2 g. Bevor die Schmelze mit der Hauptmenge ausgeführt wurde, studierten wir mit Mengen von je 0.02 g die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Konzentration und Dauer der Schmelze. Es war zwar nicht möglich, aus diesen Vorversuchen identifizierbare Körper zu isolieren. Doch konnte das eine mit Sicherheit festgestellt werden, daß kristallisierbare Körper nach der Schmelze zu fassen waren. Außerdem konnte man aus den Vorversuchen entnehmen, daß sich eine Säure gebildet hatte. Die Säureausbeute war günstiger bei einer Laugenkonzentration von 73%; die Dauer des Kochens im Wasserstoffstrom war 3 Minuten. Hingegen war es für die Bildung des phenolischen Körpers günstiger, eine Konzentration von zuerst 30% und dann 50% zu

verwenden, die Dauer des Kochens war insgesamt 50 Minuten. Nach orientierenden Vorversuchen führten wir drei Schmelzen mit je 0.5 g durch, weil es sich zeigte, daß bei größeren Einwaagen eine mangelhaftere Ausbeute an Schmelzprodukt zu erzielen war. Sie ergaben in einer Ausbeute von 0.12 g einen schön kristallisierten Körper, der nach Vakuumsublimation bei 110° bis 120° einen scharfen Schmelzpunkt von 198° zeigte, der sich auch nach weiterem Umkristallisieren aus Benzol nicht mehr änderte. Die Verbrennungswerte ließen auf eine Bruttoformel von $C_7H_6O_4$ eindeutig schließen. Die Verbindung hatte deutlich sauren Charakter, da sie aus der Ätherlösung durch Bikarbonat leicht auszuschütteln war. Mit verdünnter wässriger Eisenchloridlösung war deutlich hellrote Färbung festzustellen. Analysen, Eisenchloridreaktion und Schmelzpunkt wiesen mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Dioxybenzoesäure hin. Wir bereiteten zu Vergleichszwecken eine β -Resorzylsäure aus Resorzin und Ammonkarbonat nach Vorschrift von SENHOFER und BRUNNER, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, 1879, II. Abt., 80, S. 504. Auch die synthetische Säure, die wir durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Benzol reinigten, gab den gleichen Schmelzpunkt wie unsere Abbausäure und zeigte auch im Mischschmelzpunkt keine Depression. Wir dürfen somit nach dem Schmelzpunkt, dem Mischschmelzpunkt und der Eisenchloridreaktion sicher die Behauptung aufstellen, daß die aus der Schmelze hervorgegangene Säure β -Resorzylsäure ist. Außer dieser zwischen 110° und 120° sublimierenden Fraktion, welche in der Hauptsache β -Resorzylsäure war, war auch schon zwischen 70° und 80° eine Fraktion sublimiert.

Im folgenden versuchten wir, durch schonenderen alkalischen Abbau eine möglichst günstige Phenolausbeute zu erzielen. Er wurde in drei Chargen mit je 0.5 g Farbstoff auf folgende Art durchgeführt: 0.5 g wurden in 30%iger wässriger Lauge gelöst und 30 Minuten auf 180° im Wasserstoffstrom erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die Laugenkonzentration auf 50% erhöht und noch weitere 20 Minuten auf gleicher Temperatur erhalten. Nach Ansäuern wurde das Reaktionsprodukt mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Abtrennung der phenolischen Anteile von der Säure wurde durch Ausschütteln mit Natriumbikarbonat durchgeführt. Noch bessere Phenolausbeute erhielten wir nach dem Trennungsverfahren der fraktionierten Sublimation. Die durch Ausschütteln mit Natriumbikarbonat erhaltene

Säure und die zwischen 110° und 120° übergehende Fraktion wurden vereinigt und auf die β -Resorzylsäure aufgearbeitet. Außer dieser bei 110 — 120° übergehenden Säurefraktion waren noch drei andere zu beobachten. Die niedrigste zwischen 70° und 80° , eine weitere zwischen 130° und 140° und schließlich eine zwischen 180° und 200° . Die beiden letzteren waren nur in so geringer Menge vorhanden, daß mit ihnen keine weitere Untersuchung möglich war. Die Hauptphenolmenge, die zwischen 70° und 80° übergegangen war, wog nach einmaligem Sublimieren 0.2 g . Sie zeigte den Schmelzpunkt von 104° . Nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 111° . Die Verbrennung ergab Werte, die auf eine Formel von $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, also auf ein Dioxybenzol, schließen ließen. Unser Phenol war aber mit keinem der drei möglichen Dioxybenzole identisch. Durch Wiederholung der Sublimation und durch weiteres Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther, Alkohol-Wasser konnte tatsächlich nachgewiesen werden, daß das zuerst erhaltene Produkt nicht einheitlich war. Als sehr bemerkenswert sei hervorgehoben, daß der Schmelzpunkt von 111° durch das Umkristallisieren und Sublimieren völlig unbeeinflusst blieb, während die Verbrennungswerte wechselnde waren, je nach der Zahl der vorher mit der Substanz vorgenommenen Umkristallisationen. Die Verbrennungswerte waren nach fünfzehnmal Umkristallisieren von $\text{C} = 63.23\%$, $\text{H} = 5.67\%$, ursprünglich, auf $\text{C} = 68.85\%$, $\text{H} = 7.47\%$ gestiegen. Das vorrätige Material war dadurch schließlich so weit zusammengeschrumpft, daß die zur Identifizierung des Phenols notwendigen weiteren Operationen nicht mehr damit vorgenommen werden konnten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Farbstoff des Holzes der *Robinia pseudacacia*, für dessen Darstellung ein Weg ausgearbeitet wurde, ein Glykosid ist, dessen Farbstoffkomponente die Bruttoformel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ zukommt. Der Farbstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ ist frei von Kristallwasser. Die Funktion von 5 Sauerstoffatomen konnte durch die Darstellung eines Pentaazetyl- und Pentamethylproduktes als eine phenolische erkannt werden. Durch den Abbau dieses Farbstoffes konnte der Beweis erbracht werden, daß der Rest der β -Resorzylsäure am Aufbau dieses Körpers beteiligt ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der Akazienholzfarbstoff ein Flavonkörper, dessen eine Molekülhälfte durch den Rest der β -Resorzylsäure aufgebaut ist.

Beschreibung der Versuche.**Isolierung des Ausgangsmaterials.**

Es gelangten 8 *kg* Akazienholz in Form von Scheiten zur Verwendung. Diese wurden auf der Drehbank zu möglichst kleinen Spänen zerfasert und dann in einer Mühle zu feinem Holzmehl vermahlen. Dieses Holzmehl wurde mit 40 *l* Alkohol im Extraktionsapparat durch eine Woche hindurch bei täglich viermaligem Alkoholwechsel extrahiert. Das Holz war über Nacht natürlich immer von Alkohol überdeckt. Nach einer Woche war der vom Holzmehl abfließende Alkohol farblos geblieben. Auch zeigte dieser abfließende Alkohol nicht mehr die Farbreaktion mit Lauge. Der alkoholische Extrakt wurde am Wasserbad auf 7 *l* eingeeengt und dann filtriert. Diese 7 *l* alkoholischer Lösung wurden im Vakuum am Wasserbad bei zirka 60° weiter eingeeengt, wobei der Farbstoff mit abnehmendem Lösungsmittel allmählich ausfiel. Hierauf wurde wieder filtriert und die Mutterlaugen mit Wasser wieder auf 7 *l* aufgefüllt. Durch Wasserzusatz wurde neuerlich Farbstoff ausgefällt. Von diesem wurde wieder abfiltriert und das Filtrat davon am Wasserbad im Vakuum weiter eingeeengt, bis der Alkohol völlig entfernt war. Durch das Abdestillieren des Alkohols konnte neuerlich Farbstoff ausfallen. Dieser wurde wieder durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt. Die farbstoffhaltigen Niederschläge wurden nun vereinigt. Sie wogen nach Trocknen im Vakuum 55 *g*.

Diese 55 *g* wurden in warmem Alkohol eben gelöst und in der Wärme mit Wasser wieder ausgefällt. Unter Erwärmen am Wasserbad bis 60° wurde mittels der Wasserstrahlpumpe ein kräftiger Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet, wodurch der Alkohol abgesaugt wurde und der Farbstoff in günstig filtrierbarer Form zur Abscheidung gelangte. Dieses Lösen in Alkohol und Ausfällen in Wasser wurde noch zweimal wiederholt. Die Niederschläge wurden miteinander vereinigt. Auf diese Weise war der anfangs ganz dunkelbraun gewesene Farbstoff allmählich gelbbraun geworden. Diese Farbstoffpartien wurden nun im Vakuum sehr gut getrocknet. Ihre Menge betrug nunmehr noch 42 *g*. Dieser rohe Farbstoff war leicht löslich in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Azeton, Chloroform; schwerer löslich in Wasser und Äther.

Aufarbeitung der festen Rohfarbstoffpartien.

Diese 42 g wurden nun im Soxhletextraktionsapparat mit trockenem alkoholfreiem Äther durch 6 Wochen hindurch behandelt. Da das in der Soxhlethülse vorhandene Material allmählich zusammenbackte, so wurde es von Zeit zu Zeit herausgenommen und immer wieder zerrieben. Die ersten grün gefärbten Extrakte mußten verworfen werden. Da, worauf im theoretischen Teil schon hingewiesen wurde, sich der hochwertige Farbstoff leicht in ein schön kristallisiertes Azetylprodukt umwandeln ließ, so führten wir immer mit ganz geringen Mengen des Ätherextraktes von Zeit zu Zeit Azetylierungsversuche aus. Gesammelt wurden also erst jene Ätherextrakte, bei denen die Azetylierung zum gut kristallisierten Azetylprodukt geführt hatte. Ebenso wurde die Ätherbehandlung des Farbstoffes in dem Augenblick unterbrochen, wo sich zeigte, daß das mit Äther ausgezogene Material sich nicht mehr azetylieren ließ. Dies war nach sechswöchiger Behandlung erreicht.

Daneben sei noch bemerkt, daß auch die ersten nicht azetylierbar gewesenen Extrakte nach ihrer Isolierung nochmals einer Ätherextraktion ausgesetzt wurden. Denn die Färbung mit Lauge ließ noch nennenswerte Farbstoffmengen vermuten. Doch auch die zweite und dritte Ätherbehandlung war nicht imstande, den Farbstoff von seinen Begleitstoffen zu trennen. Die Ausbeute betrug schließlich 9.05 g.

Aufarbeitung der in Wasser gelösten Farbstoffpartien.

Ebenso wurden auch die wässerigen Mutterlaugen einer erschöpfenden Ätherextraktion unterworfen. Dies konnte wegen der immerhin beträchtlichen Löslichkeit des rohen Farbstoffes in Wasser nicht unterbleiben. Zu diesem Zwecke wurden die 7 l Mutterlauge des ausgefällten Rohfarbstoffes im Extraktionsapparat für Flüssigkeiten von je 2 l so lange ausgeäthert, bis der abtropfende Äther mit Lauge keine Färbung mehr gab. Dieser Extrakt zeigte wohl die Rotfärbung mit Lauge; die Extrakte führten aber zu keinem kristallisierten Azetylprodukt. Sie wurden daher im Trockenzustand einer gleichen Ätherbehandlung unterworfen, wie dies beim festen Rohfarbstoff, siehe oben, beschrieben wurde. Die schließliche Ausbeute aus den 7 l Mutterlaugen betrug 0.7 g Farbstoff. Die Gesamtausbeute an Farbstoff betrug 9.75 g.

An diesem wurden nun Kristallisations- und Löslichkeitsversuche unternommen, die zu folgendem Ergebnis führten: Der Farbstoff ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Azeton, Essigester und Eisessig; weniger löslich in Chloroform und heißem Wasser; schwerer löslich in Äther und Wasser; unlöslich in Petroläther und Benzol.

Das zur ersten Analyse verwendete Material wurde vorher in heißem Alkohol gelöst und in der Hitze mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Das Produkt ergab bei der Analyse folgende Werte:

3·995 mg Substanz gaben 8·091 mg CO₂, 1·828 mg H₂O.

Gef.: C 55·24, H 5·12 %.

Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, sondern nur eine Zersetzung des Farbstoffes zwischen 270 und 280°. Im folgenden wurde das schon dreimal umgefällte Produkt noch weitere viermal aus Alkohol mit Wasser umgefällt. Kristallisation war aber auch dadurch noch nicht zu erreichen. Die Analyse ergab:

4·280 mg Substanz gaben 8·660 mg CO₂, 1·800 mg H₂O.

Gef.: C 55·19, H 4·71 %.

Hydrolyse.

Von diesem nun mehrfach aus Alkohol und Wasser umgefällten Produkt wurde nun 0·1 g in 5 cm³ Alkohol gelöst und mit Salzsäure so weit versetzt, daß eine 8%ige Salzsäurekonzentration herrschte. Diese Lösung wurde 6 Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung im Sieden erhalten. Der Alkohol wurde im Vakuum entfernt und Wasser bis zum Ausfallen zugesetzt. Das im Wasser unlösliche Aglykon war auch jetzt nicht kristallisiert zu erhalten. Im Filtrat war deutlich mit FEHLINGSCHER Lösung Zucker nachzuweisen. Auch beim Aglykon konnte kein Schmelzpunkt, sondern nur eine Zersetzung zwischen 324 und 334° festgestellt werden.

Reinigung des Farbstoffes über das Azetylprodukt.

Durch Kristallisationsversuche war unser Farbstoffvorrat nun auf 9·11 g herabgesunken. Diese wurden nun in Chargen von je 0·5 g der Azetylierung und Hydrolyse nach folgendem

Verfahren unterworfen: $\frac{1}{2}$ g dieser Substanz wurde mit 30 cm^3 Essigsäureanhydrid versetzt, in der Wärme gelöst und am Rückflußkühler 3 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit wurde das Essigsäureanhydrid abdestilliert, bis die Lösung ungefähr auf ein Fünftel eingeeengt war. Nach dem Erkalten wurde sie mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt; nach 5—10 Minuten fiel das gebildete Azetylprodukt in weißen glänzenden Nadeln aus. Zur möglichst quantitativen Ausfällung ist es vorteilhaft, die alkoholische Lösung bei zirka 0° zu halten. Nach 12stündigem Stehen wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt dieses gereinigten Produktes lag bei 216°. Dieser Schmelzpunkt blieb auch nach weiterem mehrfachem Umkristallisieren konstant.

Zur Rückgewinnung des freien Farbstoffes wurden 0.5 g des obigen Azetylfarbstoffes in 100 cm^3 8%iger alkoholischer Salzsäure gelöst und am Wasserbad 4—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Mit fortschreitender Verseifung färbte sich die ursprünglich farblose Lösung allmählich gelb. Hierauf wurde der Alkohol der dunkelgelben Lösung im Vakuum abdestilliert. Das Flüssigkeitsvolumen wurde nach Maßgabe des abdestillierten Alkohols durch Wasserzusatz konstant erhalten. Durch Wasserzusatz fiel der Farbstoff kristallisiert und in gut filtrierbarer Form aus. Der in Wasser unlösliche Farbstoff wurde abfiltriert und mit Wasser aufgeschlämmt, um ihn vollkommen von der Säure zu befreien. Dabei wurde er in schönen Kristallen von intensiv gelber Farbe erhalten. Die endgültige Ausbeute an Farbstoff nach Verseifung des Azetylproduktes war nahezu theoretisch.

Der Farbstoff ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Essigsäureanhydrid und Eisessig und Azeton, schwer löslich in heißem Wasser, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther. In wässriger Lauge ist er spielend leicht löslich unter gleichzeitiger intensiver Rotfärbung der alkalischen Lösung, die bei starkem Verdünnen in eine Bläulichrotfärbung übergeht. Die alkalischen Lösungen sind aber nicht unbegrenzt haltbar, sondern verändern sich nach tagelangem Stehen an der Luft. Die rote Lösung wurde nach Säurezusatz so gelb, wie die Eigenfarbe des Farbstoffes in festem Zustand ist. Zersetzung ist nach raschem Erhitzen zwischen 324 und 334° zu beobachten. Bei 324° wurde der intensiv gelbe Farbstoff plötzlich ganz dunkel und schließlich braun, bei 334° ist er schwarzbraun

und vollkommen zersetzt. Dieses Zersetzungsintervall ist auch nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Alkohol immer in gleicher Weise zu beobachten.

Das zur Analyse verwendete Material wurde über Chlorkalzium und schließlich über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Versuche, im Hochvakuum sublimierten Farbstoff zur Analyse zu verwenden, konnten nicht durchgeführt werden, da der Farbstoff weder im gewöhnlichen noch im Hochvakuum sublimierbar war.

Analyse des über das Azetylprodukt gereinigten und umkristallisierten Farbstoffes:

4·305 mg Substanz gaben 9·323 mg CO_2 , 1·408 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$: C 59·58, H 3·34%.

Gef.: C 59·07, H 3·66%.

Analyse des durch weiteres zweimaliges Umkristallisieren gereinigten Farbstoffes:

4·020 mg Substanz gaben 8·772 mg CO_2 , 1·232 mg H_2O .

Gef.: C 59·51, H 3·43%.

3·681 mg Substanz gaben 8·000 mg CO_2 , 1·145 mg H_2O .

Gef.: C 59·27, H 3·48%.

Kristallwasserbestimmung.

0·5681 g Substanz wurden im Hochvakuum bei 0·02 mm und einer Temperatur von 100° behandelt, nach der Wägung zeigte sich der Farbstoff unverändert wie vor der Vakuumbehandlung. Bei Temperatursteigerung bis über 130° nimmt der Farbstoff bei langem Erhitzen dunklere schmutziggelbe Farbe an.

Darstellung des Azetylproduktes.

Die Azetylierung wurde mit reinem Farbstoff, wie bei der Isolierung des Ausgangsmaterials beschrieben, durchgeführt. Wir können daher bei der Beschreibung dieses Versuches auf Seite 317 verweisen. Es wurde der gleiche Körper wie dort vom Schmelzpunkt 216° erhalten. In heißem Alkohol ist er leicht löslich (0·5 g in 150 cm^3); sehr schwer in kaltem, so daß er auch aus Alkohol leicht umzukristallisieren war.

4·407 mg Substanz gaben 9·424 mg CO_2 , 1·625 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$: C 58·59, H 3·94.

Gef.: C 58·32, H 4·12%.

5·860 mg Substanz verbrauchen 5·69 cm³ n/100 NaH.

Ber. für C₂₅H₂₀O₁₂: COCH₃ 42·01 %.

Gef.: COCH₃ 41·78 %.

5·220 mg Substanz verbrauchen 5·01 cm³ n/100 NaH.

Gef.: COCH₃ 41·29 %.

Darstellung des Methylfarbstoffes.

Die Methylierung des Farbstoffes wurde mit Dimethylsulfat durchgeführt. 1 g Farbstoff wurde in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und bei Siedehitze mit 2 g Dimethylsulfat und 2 g Natronlauge versetzt und am Wasserbad am Rückflußkühler 1 Stunde gekocht. Dann wurde erkalten gelassen und die Lösung mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt. Nach einiger Zeit zeigte sich ein kristalliner Niederschlag, der nach 12 Stunden abfiltriert wurde. Nach Umkristallisieren aus Alkohol hatte er einen Schmelzpunkt von 138°, der nach nochmaligem Umkristallisieren auf 148—149° zu bringen war, wo er dann nach weiterem Umkristallisieren konstant blieb. Der Methylfarbstoff ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Azeton. Ausbeute 0·15 g.

3·148 mg Substanz gaben 9·985 mg AgJ.

Ber. für C₂₀H₂₀O₇: OCH₃ 41·67 %.

Gef.: OCH₃ 41·90 %.

3·890 mg Substanz ergaben 12·227 mg AgJ.

Gef.: OCH₃ 41·53 %.

4·843 mg Substanz gaben 11·412 mg CO₂, 2·365 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₂₀O₇: C 64·48, H 5·42 %.

Gef.: C 64·26, H 5·46 %.

Alkalischer Abbau.

Kalischmelze: 0·5 g Farbstoff, der über das Azetylprodukt gereinigt worden war, wurde in eine auf 100° vorgewärmte Lösung von 8 g Ätzkali in 3 cm³ Wasser eingetragen und im Wasserstoffstrom rasch auf 220° erhitzt und durch 3 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Bei zirka 200° tritt lebhaftes Aufschäumen der Masse ein. Die Schmelze wurde rasch abgekühlt und dann mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion angesäuert. Die angesäuerte Lösung wurde nun mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde nun mit je 10 cm³ einer gesättigten Natriumbikarbonatlösung im Scheidetrichter siebenmal ausgezogen. Dieser Bi-

karbonatauszug wurde nun mit 10%iger Salzsäure angesäuert und mit Äther wieder extrahiert. Nach Abdunsten des Äthers wurde ein leicht gelb gefärbter Körper gewonnen. Dieses schön kristallisierte Produkt wurde nun bei 110—120° im Vakuum sublimiert und einmal aus Alkohol umkristallisiert, worauf es reinweiße Kristalle zeigte. Sein Schmelzpunkt lag bei 124°. Die Ausbeute betrug 0.12 g. Nachdem dieses Produkt wechselweise sublimiert und aus Benzol umkristallisiert und diese Operation viermal wiederholt worden war, erhielten wir einen Körper, der nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol einen konstanten scharfen Schmelzpunkt von 198° zeigte. Das Produkt zeigte saure Reaktion. Die Verbrennung ergab Werte von:

4.788 mg Substanz gaben 9.545 mg CO₂, 1.707 mg H₂O,

Ber. für C₇H₆O₄: C 54.51%, H 3.93%,

Gef.: C 54.37, H 3.99%,

die auf eine Dioxybenzoesäure schließen ließen. Da der Körper mit Eisenchlorid eine Rotfärbung, die auch der β -Resorzylsäure zukommt, ergab, stellten wir zur genauen Identifizierung der Säure nach der Arbeit von SENHOFER und BRUNNER, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, II. Abt., 80, 1879, S. 504, eine synthetische β -Resorzylsäure aus Ammoniumkarbonat und Resorzin dar. Ein Mischschmelzpunkt der Abbausäure mit der synthetisch dargestellten β -Resorzylsäure ergab keine Depression.

Außer der β -Resorzylsäure erhielten wir aus dem Ätherauszug, der bei der Behandlung mit Bikarbonat im Scheidetrichter zurückblieb, ein phenolisches Produkt, das bei 70—80° im Vakuum sublimiert wurde. Dieser phenolische Anteil wurde gemeinsam mit der phenolischen Komponente der schonenden Schmelze aufgearbeitet.

Alkalischer Abbau unter milden Bedingungen: 0.5 g völlig reiner Farbstoff wurden in 30 cm³ 30%iger Lauge $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserstoffstrom am Drahtnetz bei einer Temperatur von 180° gehalten. Nach dieser Zeit wurde die Laugenkonzentration auf 50% erhöht und noch weitere 20 Minuten auf dieser Temperatur belassen. Hierauf wurde rasch abgekühlt und die Schmelze mit Salzsäure angesäuert. Nun wurde die angesäuerte Lösung mit Äther erschöpfend extrahiert. Dieser Ätherextrakt wurde nun zur Entfernung der Säurekomponente mit Bikarbonat behandelt; der zurückbleibende Äther wurde abdestilliert und hinterließ einen weißen kristallinen Rückstand. Der Rückstand wurde nun im Vakuum zwischen 70 und 80° sublimiert.

Bei einem zweiten Abbau wurden Säure und phenolische Komponenten nur durch fraktionierte Sublimation getrennt. Der Schmelzpunkt des zwischen 70° und 80° im Vakuum einmal sublimierten Körpers lag bei 104° . Die Ausbeute in diesem Stadium betrug 0.21 g . Diese 0.21 g wurden aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, worauf der Schmelzpunkt auf 111° stieg und konstant blieb. Die Verbrennung ergab Werte von $C = 63.23\%$ und $H = 5.67\%$.

4.075 mg Substanz gaben 9.448 mg CO_2 , $2.065\text{ mg H}_2\text{O}$.

Nach einer weiteren Umkristallisation aus Benzol zeigte der Schmelzpunkt keine Änderung, aber die Verbrennung ergab ganz veränderte Werte. $C = 65.52\%$ und $H = 5.99\%$.

4.275 mg Substanz gaben 10.270 mg CO_2 , $2.288\text{ mg H}_2\text{O}$.

Das Material wurde daraufhin noch zirka 10 Umkristallisationen aus Benzol und 3 Sublimationen unterworfen; auch daraufhin war der Schmelzpunkt nicht über 111° zu bringen. Die Verbrennungswerte jedoch stiegen auf $C = 68.85\%$ und $H = 7.47\%$.

3.660 mg Substanz ergaben 9.240 mg CO_2 , 2.445 mg HO .

Weitere Versuche über die Elektrolyse von Natriumamalgamen und die Berechnung von Überführungszahlen von Natrium, Kalium, Lithium, Barium und Wismut in ihren Amalgamen

(2. Mitteilung)

Von

ROBERT KREMANN,

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

ALFRED VOGRIN und HARALD SCHEIBEL

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 20 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1930)

Wie schon R. SPRINGER und R. FRENA¹ in ihrer Arbeit der 1. Mitteilung betonten, ist bei Übertragung der Überlegungen W. HITTORFS² über die Wanderung der Ionen in wässrigen Lösungen während der Elektrolyse auf die Wanderung der Metalle bei der Elektrolyse ihrer geschmolzenen Legierungen, im besonderen ihrer Amalgame gleichfalls grundsätzlich nötig, solche Bedingungen aufzufinden, bei denen in den Elektrolysiergefäßen, in den Kapillarröhren, ein Mittelstück unveränderter Konzentration festzustellen ist.

Aus den Elektrolysenversuchen mit konzentrierten Amalgamen und der Auffindung eines solchen unveränderten Mittelstückes durch R. SPRINGER und R. FRENA geht hervor, daß mit steigender Rohrlänge der Verlauf des Kurvenmittelstückes immer flacher wird. Bei einer Rohrlänge von 132 cm wurde jedoch ein mittlerer Kurventeil beobachtet, bei dem die Zusammensetzung nicht konstant ist, sondern infolge sekundärer, in der genannten Arbeit von R. SPRINGER und R. FRENA näher gekennzeichnete Störungen um einen Mittelwert stark schwankt. Hand in Hand damit geht die Tatsache, daß, vermutlich infolge Verschiebung der Gesamtmasse der Legierung während der Elektrolyse, bei Auswertung der Zusammensetzung der einzelnen Teilstücke der

¹ Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 112, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 794.

² W. HITTORF, Pogg. Ann. 89, S. 177; 98, S. 1; 103, S. 1; 106, S. 337 und 513.

Elektrolysierröhre vor und nach der Elektrolyse, Änderungen der Mengen der beiden Metalle öfters im entgegengesetzten Sinne beobachtet werden, als sie den relativen Konzentrationsverschiebungen entsprechen, und oft ganz regellos erfolgen, also keinesfalls eine geeignete Basis zur Ermittlung von Überführungsversuchen abgeben.

Da gerade bei den Versuchen mit Natriumamalgamen diese Störungen besonders stark in Erscheinung traten, haben wir erneut vor allem den Einfluß der Rohrlänge bei einem höher konzentrierten Amalgam studiert und dabei versucht, uns von den oben erwähnten sekundären Störungen tunlichst frei zu machen.

I. Elektrolysenversuche mit Natriumamalgamen unter verschiedenen Bedingungen.

Zu oberwähntem Zwecke wurde das Natriumamalgam — es kam meist ein solches mit 32—35·5% Na in Verwendung — besonders sorgfältig im Wasserstoffstrom aus den Komponenten nach VANINO³ bereitet und in die Elektrolysierröhre eingezogen, wobei durch besonders langsames, vorsichtiges Ansaugen an einem Ende der mit dem anderen Ende in das Natriumamalgam tauchenden, genügend vorgewärmten Elektrolysierkapillare tunlichst das Auftreten von Gaseinschlüssen vermieden wurde, die eben vornehmlich die Ursache von den von R. SPRINGER und R. FRENA erkannten Störungen sein dürften.

Die verwendeten Glaskapillaren hatten 20—80 cm Länge, einen durch Auswägen mit Quecksilber bestimmten Querschnitt von 0·4—1·6 mm und waren zwecks Erleichterung des Einziehens der Legierung und zur Verhinderung des Ausrinnens während der Elektrolyse rechtwinklig aufgebogen. Nach der Füllung der Kapillaren wurden die Stromzuführungsdrähte aus Eisen in die aufgebogenen Teile eingeführt, u. zw. bis an das Knie. Die Drahtaustrittsstellen bei den Kapillarenden wurden paraffiniert, um eine Oxydation zu vermeiden, da die Drähte wegen der Wärmeausdehnung des Amalgams nicht streng eingepaßt werden durften. Zum Nachweis homogenen Einzuges wurden unelektrolysierte Röhren in Teile geschnitten und der Natriumgehalt titrimetrisch

³ VANINO, Handbuch der präparativen Chemie, I, S. 302, Enke, Stuttgart 1921.

ermittelt. Als Beispiel diene ein Nullversuch mit einem Amalgam, das im Mittel 29.45% Na enthält. Aus den Daten der Tabelle 1 und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 1 ersieht man, mit welcher Genauigkeit die Forderung nach der Homogenität erfüllt ist. Die Schwankung beträgt $\pm 0.2\%$. Natürlich gibt eine solche



Fig. 1.

Prüfung nur Aufschluß über die *chemische Homogenität*, nicht über die *Homogenität der Massenverteilung* der gesamten Legierung im Rohre, die vor allem durch Gaseinschlüsse im Inneren oder an der Oberfläche des Legierungsfadens, oft mit dem Auge kaum sichtbar, gestört sein kann.

Tabelle 1.

Unelektrolysierte Legierung mit 29.45% Na.

Nr.	Gewicht der Legierung in g	Länge in mm	Säure-Verbrauch cm ³	Na %
1	0.2212	41	28.32	29.45
2	0.0400	9	5.14	29.55
3	0.0685	10	8.75	29.38
4	0.1021	22	13.06	29.42
5	0.1045	23	13.30	29.27
6	0.1147	24	14.60	29.28
7	0.1358	26	17.36	29.40
8	0.1164	24	14.95	29.54
9	0.1096	23	14.16	29.71
10	0.0461	9	5.90	29.44

Ihr Vorhandensein erkennt man daran, daß sich oft erst während der Elektrolyse Lunker bilden, u. zw. häufig derart, daß durch sie in der Nähe der Kathode, also in jenem Teile, wo sich das Natrium anreicherte, die Kapillare plötzlich gesprengt wurde. Dies ist für die Deutung der Beobachtungen von R. SPRINGER und R. FRENA von Interesse. Es ist verständlich, daß bei Anreicherung von Gasteilchen an der Kathode die Masse der Legierung

zur Anode gedrängt und so eine scheinbare Anreicherung beider Metalle dortselbst vorgetäuscht wird.

Als Elektrolysierofen diente ein langgestreckter Widerstandsofen, in dessen Sandfüllung die Kapillare bequem eingebettet werden konnte. Die Temperatur konnte verhältnismäßig gut konstant erhalten werden und wurde diese stets mittels eingebauter Thermometer kontrolliert. Sehr wichtig ist, die bei einer Temperatur, bei der die Legierung auch bei den eintretenden Konzentrationsänderungen noch flüssig blieb, elektrolysierten Legierungsfäden so rasch als möglich unter Stromdurchgang zur Erstarrung zu bringen, um die Wirkung der Rückdiffusion tunlichst zurückzudrängen. Wie stark bei Kühlung *ohne* Stromdurchgang der Rückgang des Effektes gegenüber bei Kühlung *mit* Stromdurchgang ist, zeigen die beiden Elektrolysierversuche mit einem rund 35% igem Amalgam unter sonst gleichen Bedingungen in den Tabellen 2 und 3 bzw. ihrer graphischen Darstellung in Fig. 2. Im ersten Falle ist der Effekt *ceteris paribus* etwa 10% kleiner.

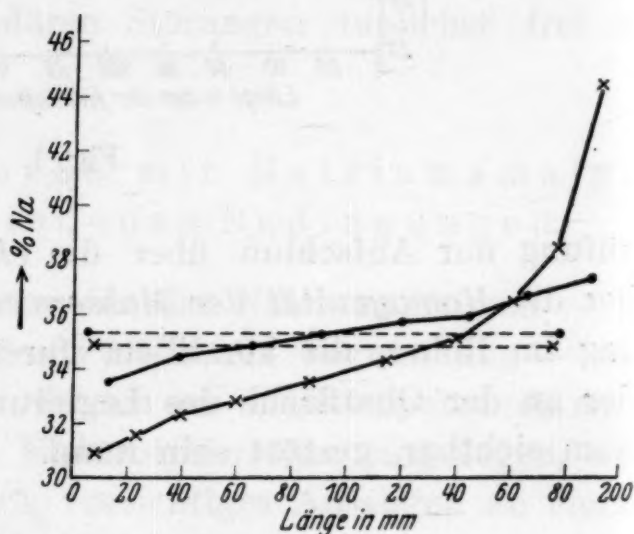


Fig. 2.

Tabelle 2.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·40% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 2·01 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·1574	0·0529	0·1045	1·0346	26	23·00	33·61
2	0·1542	0·0531	0·1011	0·9712	26	23·11	34·47
3	0·1486	0·0518	0·0968	0·9594	26	22·50	34·82
4	0·1474	0·0520	0·0954	0·9726	27	22·62	35·30
5	0·1567	0·0560	0·1007	1·0651	27	24·33	35·71
6	0·1249	0·0447	0·0802	0·8757	22	19·44	35·80
7	0·1194	0·0440	0·0754	0·8256	22	19·14	36·87
8	0·0892	0·0333	0·0559	0·8240	22	14·46	37·29

Elektrolyseneffekt = 3·68% Na.

Tabelle 3.

Elektrolyse von Na-Hg mit 34·92% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 2·01 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0811	0·0248	0·0563	0·5177	15	10·86	30·80
2	0·0950	0·0300	0·0650	0·6116	16	13·03	31·55
3	0·0990	0·0320	0·0670	0·6458	16	13·90	32·29
4	0·1468	0·0480	0·0988	1·0016	25	20·87	32·70
5	0·1728	0·0577	0·1151	1·1758	28	25·09	33·40
6	0·1630	0·0577	0·1073	1·1349	27	24·23	34·19
7	0·1380	0·0484	0·0896	0·9984	24	21·03	35·05
8	0·1056	0·0385	0·0671	0·7780	18	16·72	36·42
9	0·0724	0·0277	0·0447	0·7183	17	12·04	38·25
10	0·0295	0·0131	0·0164	0·5022	14	5·68	44·28

Elektrolyseneffekt = 13·48% Na.

Im Gegensatz zu den früheren Bearbeitern der Elektrolyse konzentrierter Natriumamalgame⁴, die die in der Nähe der Grenze: Stromzuführungsdraht-Legierung befindlichen Anteile verwarfen, da diese Stelle nicht genau präzisiert war, wurden hier, genau von den Knien der Rohre an, bis zu denen bei unseren jetzigen Versuchen die Stromzuführungsdrähte genau reichten, angefangen, die Teilstücke des elektrolysierten Rohres der Analyse zugeführt. Diese wurde so durchgeführt, daß die gesamten Rohrstücke gewogen, das Natrium herausgelöst, mit 0·1 n. NaOH und Methylorange titriert und das leere Glasrohr zurückgewogen wurde. Durch diese genaue Präzisierung der Analysenreichweite macht man sich von einer gewissen Subjektivität des Bearbeiters frei und erreicht, daß sicher auch die ersten Endstücke an der Elektrode, die die größten Konzentrationsverschiebungen zeigten, mit analysiert werden und nicht der Verwerfung anheimfallen.

Aus diesen Gründen wird es auch verständlich, wenn wir, wie wir noch im folgenden sehen werden, nunmehr relativ größere Effekte erhalten, als bei den früheren Versuchen der Fall war. Bei dieser schärfer die Konzentrationsverschiebungen erfassenden Arbeitsart gelang es uns auch, einen bisher nicht beobachteten Ein-

⁴ R. KREMAN, R. MÜLLER und H. KIENZL, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 157; daselbst 46, 1925, S. 515, bzw. Sitzb. Ak. Wien 133, 1924, S. 157; 134, 1925, S. 515, sowie F. BAUER in der Arbeit von R. KREMAN, F. BAUER, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 35, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien 139, 1930, S. 305.

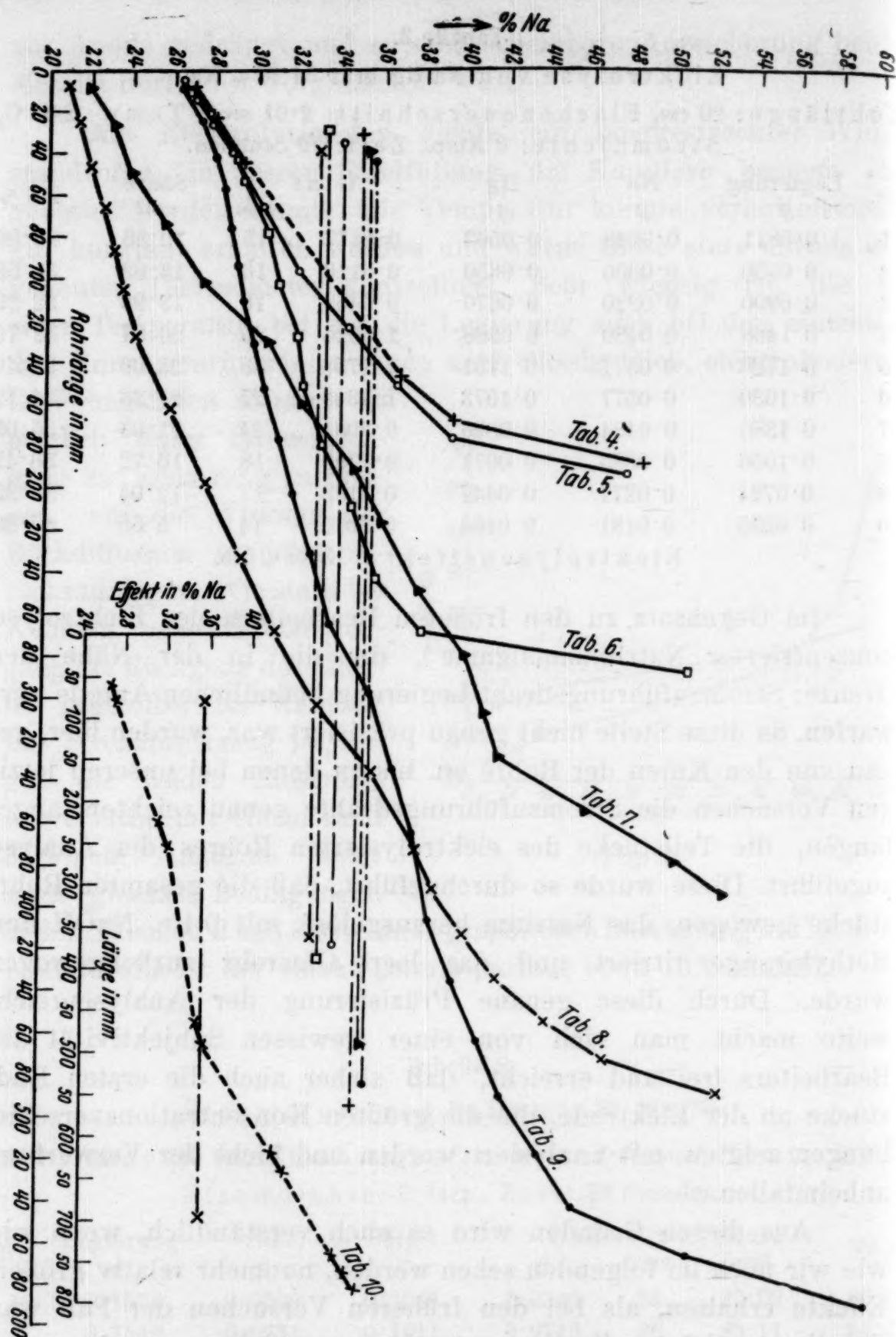


Fig. 3.

fluß des Querschnittes der Elektrolysierröhre auf die Elektrolyseneffekte festzustellen. Bei den meisten Versuchen wurde, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, mit einer Stromdichte von 6 Amp. und einer Zeitdauer von 70 Stunden gearbeitet.

Die diesbezüglichen mit A. VOGRIN durchgeführten Versuche

sind in den Tabellen 4—10 niedergelegt und in der Fig. 3 für dieselben die schrittweisen Änderungen des Prozentgehaltes an Natrium aufgetragen.

Die gestrichelt punktierten Geraden geben die aus Nullversuchen, d.h. mit unelektrolysierten Legierungen, ermittelten Gehalte der korrespondierenden elektrolysierten Legierungen wieder, wie sie z. B. in Tabelle 1 angegeben wurden. Man sieht aus diesen Bildern, daß wir bis zu Röhren von 80 cm Länge ein ausgesprochenes Mittelstück unveränderter Zusammensetzung nicht auffinden konnten. Mißt man die Neigungswinkel der Kurvenmittelstücke und trägt ihre Tangenten als Ordinate, die Länge der zugehörigen Kurven als Abszissen auf, so kann man annähernd jene Länge ermitteln, die voraussichtlich ein Mittelstück aufweisen würde, welches dem idealen Falle nahekommen dürfte.

Tabelle 4.

Elektrolyse von Na-Hg mit 34·92% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 1·02 mm², Temp.: 240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0476	0·0129	0·0347	0·8312	16	5·60	27·06
2	0·0591	0·0165	0·0426	0·8328	18	7·17	27·90
3	0·0527	0·0155	0·0372	0·8908	22	6·73	29·37
4	0·0580	0·0210	0·0370	1·0558	21	9·12	36·17
5	0·0508	0·0187	0·0321	0·9370	19	8·14	36·88
6	0·0552	0·0212	0·0340	1·0916	22	9·22	38·42
7	0·0308	0·0150	0·0158	0·8294	20	6·51	48·61

Elektrolyseneffekt = 21·55% Na.

Tabelle 5.

Elektrolyse von Na-Hg mit 33·98% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·95 mm², Temp.: 240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0520	0·0141	0·0379	0·7250	17	6·11	27·02
2	0·0586	0·0164	0·0422	0·8004	17	7·12	27·94
3	0·0652	0·0187	0·0465	0·8744	18	8·14	28·71
4	0 1012	0·0306	0·0706	1·4436	30	13·31	30·25
5	0·0885	0·0284	0·0601	1·4255	31	12·34	32·07
6	0·0576	0·0199	0·0377	1·2312	27	8·65	34·54
7	0·0636	0·0234	0·0402	1·0918	23	10·15	36·71
8	0·0646	0·0241	0·0405	1·2044	26	10·49	37·35
9	0·0137	0·0066	0·0071	0·4220	10	2·85	47·85

Elektrolyseneffekt = 20·83% Na.

Tabelle 6.

Elektrolyse von Na-Hg mit 33·31% Na.

Rohrlänge: 30 cm, Flächenquerschnitt: 1·05 mm², Temp.: 240° C,

Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0507	0·0134	0·0373		10	5·81	26·36
2	0·0498	0·0135	0·0363		10	5·85	27·02
3	0·0675	0·0189	0·0486		13	8·20	27·94
4	0·0794	0·0232	0·0562		13	10·10	29·25
5	0·1269	0·0371	0·0898		20	16·13	29·25
6	0·1502	0·0456	0·1046		24	19·85	30·40
7	0·1569	0·0483	0·1086		26	21·00	30·92
8	0·1478	0·0473	0·1005		25	20·55	31·98
9	0·1330	0·0426	0·0904		23	18·55	32·08
10	0·1811	0·0598	0·1213		32	26·00	33·02
11	0·1620	0·0559	0·1061		31	24·30	34·50
12	0·1617	0·0573	0·1044		31	24·93	35·46
13	0·1005	0·0380	0·0625		20	16·52	37·81
14	0·0436	0·0221	0·0215		20	9·60	50·64

Elektrolyseneffekt = 24·28% Na.

Tabelle 7.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·34% Na.

Rohrlänge: 40 cm, Flächenquerschnitt: 1·02 mm², Temp.: 240° C

Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0548	0·0120	0·0428	1·3040	16	5·22	21·91
2	0·0718	0·0166	0·0552	1·7424	23	7·22	23·13
3	0·0665	0·0159	0·0506	1·7035	22	6·92	23·94
4	0·0758	0·0194	0·0564	2·0298	27	8·45	25·64
5	0·0737	0·0202	0·0535	2·1233	28	8·80	27·46
6	0·0634	0·0194	0·0440	2·1052	28	8·44	30·62
7	0·0785	0·0253	0·0532	2·6369	34	11·00	32·23
8	0·0604	0·0210	0·0394	2·1630	28	9·14	34·81
9	0·0409	0·0147	0·0262	1·6733	23	6·40	35·99
10	0·0820	0·0311	0·0509	3·1424	40	13·54	37·98
11	0·0452	0·0181	0·0271	1·8838	24	7·89	40·15
12	0·0424	0·0173	0·0251	1·8254	24	7·53	40·85
13	0·0434	0·0180	0·0254	1·9548	25	7·84	41·55
14	0·0353	0·0162	0·0191	1·7125	22	7·05	45·94
15	0·0349	0·0175	0·0174	1·8082	24	7·63	50·28
16	0·0120	0·0063	0·0057	0·8674	10	2·74	52·48

Elektrolyseneffekt = 30·57% Na.

Tabelle 8.

Elektrolyse von Na-Hg mit 32·94% Na.

Rohrlänge 50 cm, Flächenquerschnitt: 0·95 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0582	0·0122	0·0460	0·6904	14	5·31	20·89
2	0·0984	0·0211	0·0773	1·1578	22	9·16	21·41
3	0·0932	0·0200	0·0732	1·1578	21	8·70	21·97
4	0·0806	0·0183	0·0623	0·9786	18	7·96	22·71
5	0·0882	0·0204	0·0678	1·1772	21	8·86	23·10
6	0·0734	0·0172	0·0562	0·9570	18	7·48	23·44
7	0·1172	0·0288	0·0884	1·6798	30	12·52	24·14
8	0·1480	0·0384	0·1096	2·0586	36	16·70	25·95
9	0·1387	0·0384	0·1003	2·0523	36	16·67	27·64
10	0·1191	0·0349	0·0842	1·9177	34	15·17	29·30
11	0·1274	0·0394	0·0880	2·1470	37	17·13	30·93
12	0·1006	0·0332	0·0674	1·7966	32	14·45	33·04
13	0·1142	0·0398	0·0744	1·8536	32	17·27	34·78
14	0·0727	0·0268	0·0459	1·4412	26	11·66	36·89
15	0·0300	0·0116	0·0184	1·2542	23	5·04	38·64
16	0·0526	0·0211	0·0315	1·0940	20	9·17	40·10
17	0·0630	0·0263	0·0367	1·1328	21	11·44	41·77
18	0·0424	0·0187	0·0237	1·0100	19	8·14	44·16
19	0·0312	0·0146	0·0166	0·9720	18	6·36	46·89
20	0·0252	0·0132	0·0120	0·8970	18	5·75	52·48

Elektrolyseneffekt = 31·59% Na.

Tabelle 9.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·57% Na.

Rohrlänge: 60 cm, Flächenquerschnitt: 1·20 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·1073	0·0282	0·0791	0·7442	17	12·26	26·28
2	0·1081	0·0295	0·0786	0·6915	16	12·85	27·34
3	0·1010	0·0283	0·0727	0·6572	16	12·30	28·01
4	0·1038	0·0295	0·0743	0·6842	17	12·85	28·47
5	0·1110	0·0318	0·0792	0·7440	18	13·83	28·66
6	0·1112	0·0322	0·0790	0·7268	18	14·00	28·96
7	0·1005	0·0293	0·0712	0·6926	17	12·76	29·20
8	0·1372	0·0411	0·0961	0·9360	22	17·87	29·96
9	0·1255	0·0380	0·0875	0·8905	22	16·50	30·24
10	0·1566	0·0488	0·1078	1·1396	27	21·20	31·11
11	0·1514	0·0481	0·1033	1·1058	26	20·90	31·75
12	0·1882	0·0613	0·1269	1·4132	33	26·67	32·59

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	<i>mm</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
13	0·1686	0·0567	0·1119	1·3049	31	24·65	33·63
14	0·1906	0·0660	0·1246	1·4942	36	28·70	34·63
15	0·1983	0·0727	0·1256	1·6358	40	31·60	36·63
16	0·1716	0·0651	0·1065	1·4658	36	28·30	37·93
17	0·1592	0·0613	0·0979	1·2285	30	26·65	38·50
18	0·1253	0·0496	0·0757	1·1311	28	21·58	39·59
19	0·1134	0·0466	0·0668	1·0580	27	20·26	41·09
20	0·1037	0·0435	0·0602	1·0305	26	18·93	41·99
21	0·1134	0·0500	0·0634	1·1256	28	21·74	44·09
22	0·0950	0·0432	0·0518	0·9946	25	18·78	45·47
23	0·0709	0·0465	0·0344	0·8912	22	15·88	51·51
24	0·0324	0·0187	0·0137	0·9614	21	8·14	57·78

Elektrolyseneffekt = 31·50 % Na.

Tabelle 10.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·66 % Na.

Rohrlänge: 80 *cm*, Flächenquerschnitt: 2·01 *mm*², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 22 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	<i>mm</i>	Säure <i>cm</i> ³	Na %
					50		
1	0·1486	0·0398	0·1088	0·6910	20	17·3	26·78
2	0·1912	0·0520	0·1392	0·9158	25	22·6	27·19
					116		
3	0·1984	0·0620	0·1364	1·0924	28	26·98	31·28
4	0·2108	0·0676	0·1432	1·2164	31	29·37	32·05
					180		
5	0·1338	0·0467	0·0871	1·0260	27	20·30	34·90
6	0·1979	0·0701	0·1278	1·0905	28	30·46	35·40
					80		
7	0·1334	0·0564	0·0770	1·0241	27	24·53	42·29
8	0·1382	0·0598	0·0784	1·0550	27	26·01	43·29
					70		
9	0·1013	0·0487	0·0526	0·8904	24	21·18	48·09
10	0·0865	0·0428	0·0437	0·8139	21	18·63	49·54
11	0·0994	0·0429	0·0565	0·8960	23	21·58	49·53

Da bei diesem Versuch das Endstück an der Anodenseite abgesprungen ist, mußte der Grenzeffekt durch Extrapolation festgestellt werden, er beträgt 24·63 % Na. Die tabellarische Aufstellung dieses Versuches erfolgte nur wegen des Mittelstückes und konnte in die Kurve Fig. 5, welche die Abhängigkeit der Effekte von den Rohrlängen darlegt, nicht eingetragen werden, weil der Versuch nur 22 Stunden dauerte und auch der Querschnitt erheblich größer war.

Wie man aus Fig. 4 sieht, nehmen, abgesehen vom Punkt des Versuches der Tabelle 6, die Tangenten der Mittelstücke stetig ab und nähern sich asymptotisch dem Nullwert, der praktisch bei einer Rohrlänge von 120 cm erreicht wird, in Übereinstimmung mit den

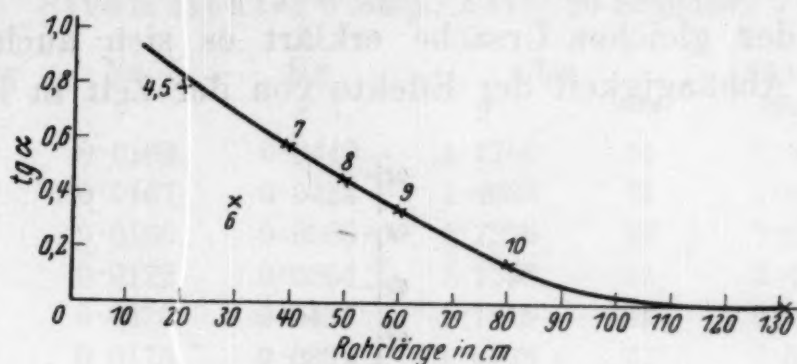


Fig. 4.

Mitteilungen von R. SPRINGER und R. FRENA, die bei einer Rohrlänge von 132 cm ein solches Mittelstück bis zu einem gewissen Grade realisierten, doch ist dieses Mittelstück durch eine Fehlerhäufung, die mit steigender Rohrlänge in steigendem Maße in Erscheinung tritt, entstellt, indem es nicht horizontal, sondern wellenförmig verläuft.

Trägt man die Effekte dieser Versuche in Abhängigkeit von der Rohrlänge auf, so sieht man aus Fig. 5, daß in Übereinstimmung mit sämtlichen Versuchen

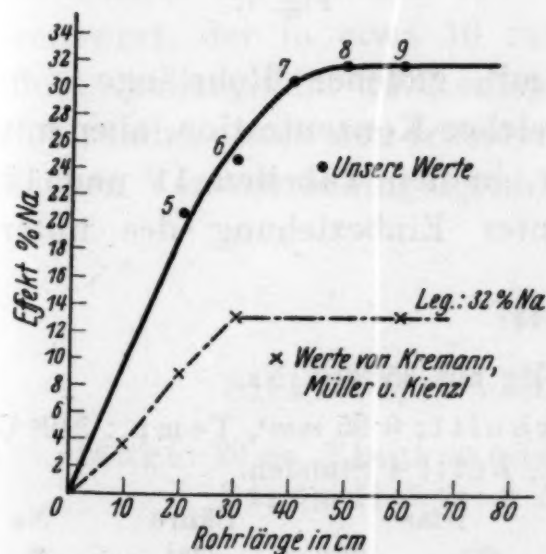


Fig. 5.

der früheren Autoren die Effekte mit steigender Rohrlänge sich einem Grenzwerte nähern, doch sind sämtliche Effekte bedeutend größer, als sie von den früheren Autoren angegeben wurden. Diese Unterschiede sind, wie schon oben erwähnt, darauf zurückzuführen, daß die früheren Autoren am Anoden- und Kathodenende die gebogenen und senkrechten Teile der Kapillare, in die die Elektroden mehr oder weniger weit eintauchten, also Stücke, in der gerade die besonders starken Konzentrationsunterschiede vorlagen, verworfen, während wir nunmehr die Elektroden so tief, bis unten ans Knie einsenkten, daß die Stromlänge vollkommen horizontal war, und wir bis knapp ans Knie die Analysenstücke entnahmen.

Wenn man in unseren Versuchen, etwa je 3 cm von den

Elektrodenenden an, ein Stück, welches etwa den Abständen der Elektrodenenden bis knapp an das Knie entspricht, das von den früheren Autoren verworfen wurde, ebenfalls verwirft, erhält man ungefähr die gleichen Werte wie die älteren Autoren.

Aus der gleichen Ursache erklärt es sich auch, daß die Kurve der Abhängigkeit der Effekte von der Zeit in Fig. 6, wie

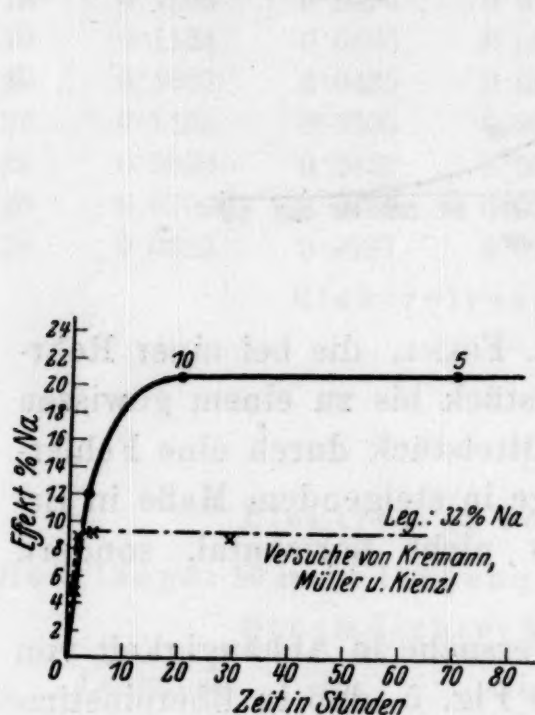


Fig. 6.

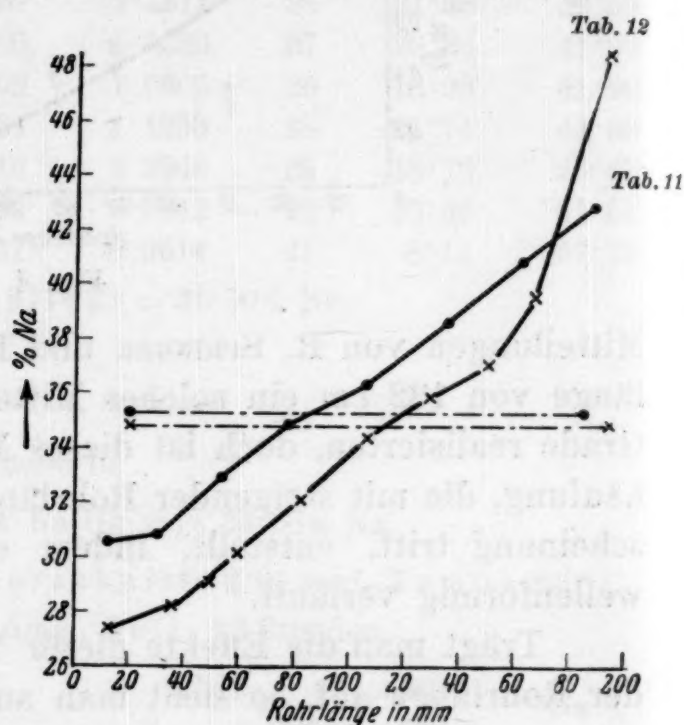


Fig. 7.

sie auf Grund unserer Versuche mit gleicher Rohrlänge von 20 cm, gleichem Querschnitt und gleicher Konzentration, aber mit vier- bzw. zwanzigstündiger Dauer, in den Tabellen 11 und 12 wiedergegeben und in Fig. 7, unter Einbeziehung des unter

Tabelle 11.

Elektrolyse von Na-Hg mit 35·30% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·95 mm², Temp.: 240° C

Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 4 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0518	0·0159	0·0359	0·8610	21	6·92	30·73
2	0·0651	0·0197	0·0454	1·0849	23	8·60	30·39
3	0·0688	0·0225	0·0463	1·1158	24	9·82	32·83
4	0·0654	0·0228	0·0426	1·1150	24	9·92	34·89
5	0·0852	0·0309	0·0543	1·5406	33	13·44	36·28
6	0·0598	0·0231	0·0367	1·1640	25	10·05	38·65
7	0·0650	0·0268	0·0382	1·2802	27	11·53	40·80
8	0·0532	0·0228	0·0304	1·3568	23	9·92	42·88

Elektrolyseneffekt = 12·15%.

Tabelle 12.

Elektrolyse von Na-Hg mit 34·82% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·78 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0618	0·0169	0·0449	1·1700	24	7·38	27·47
2	0·0591	0·0167	0·0424	1·0625	23	7·27	28·29
3	0·0552	0·0166	0·0386	1·1296	23	7·23	30·12
4	0·0536	0·0172	0·0364	1·1396	24	7·48	32·10
5	0·0666	0·0229	0·0437	1·1216	24	9·98	34·47
6	0·0480	0·0173	0·0307	1·0906	23	7·50	35·94
7	0·0410	0·0152	0·0258	1·0182	21	6·60	37·02
8	0·0406	0·0160	0·0346	1·1868	25	6·97	39·48
9	0·0194	0·0094	0·0100	0·7416	13	4·08	48·37

Elektrolyseneffekt = 20·90% Na.

gleichen Bedingungen durchgeführten Versuches mit siebzigstündiger Elektrolysendauer der Tabelle 5 zur graphischen Darstellung gebracht erscheinen, höher liegt, als den älteren Versuchen entspricht. Man sieht in Übereinstimmung mit diesen wohl das Anwachsen der Effekte mit der Zeit bis zu einem maximalen Grenzwert, der in etwa 10 Stunden erreicht wird und einem Effekt von ungefähr 20% entspricht, während aus den oberwähnten Gründen nach den früheren Autoren der Grenzwert bei sonst gleichen Versuchsbedingungen bei etwa 9% liegt.

Tabelle 13.

Elektrolyse von Na-Hg mit 29·45% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 1·04 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0238	0·0053	0·0185	0·4648	10	2·30	22·23
2	0·0376	0·0086	0·0290	0·4450	9	3·76	23·00
3	0·0365	0·0086	0·0279	0·4659	10	3·75	23·63
4	0·0656	0·0158	0·0498	0·8816	18	6·85	24·02
5	0·1678	0·0440	0·1238	2·2374	46	19·12	26·21
6	0·1648	0·0492	0·1156	2·5930	52	21·42	29·89
7	0·0454	0·0151	0·0303	0·9524	19	6·60	33·34
8	0·0362	0·0126	0·0236	0·6352	13	5·48	34·82

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
9	0·0265	0·0087	0·0178	0·4926	10	3·80	35·81
10	0·0230	0·0087	0·0143	0·5644	12	3·80	38·00

Elektrolyseneffekt = 15·77 % Na.

Tabelle 14.

Elektrolyse mit 44·95 % Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·38 mm², Temp.: 240° C,
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0342	0·0064	0·0278	0·6440	20	2·77	18·63
2	0·0371	0·0085	0·0286	0·7659	20	3·69	22·88
3	0·0282	0·0075	0·0207	0·7360	20	3·26	26·59
4	0·0332	0·0103	0·0229	0·9388	28	4·48	31·04
5	0·0264	0·0100	0·0164	0·9255	28	4·35	37·90
6	0·0220	0·0105	0·0115	0·9864	26	4·58	47·88
7	0·0140	0·0084	0·0056	0·7592	20	3·63	59·64
8	0·0138	0·0095	0·0043	0·8464	22	4·15	69·17
9	0·0074	0·0058	0·0016	0·5694	16	2·54	78·95

Elektrolyseneffekt = 60·32 % Na.

In Tabelle 13 ist noch ein Elektrolysenversuch mit einem Amalgam von 29·45 % Na wiedergegeben und in Fig. 8 zur graphischen Darstellung gebracht. Der Effekt beträgt 15·8 %. Unter gleichen Umständen ergab ein Amalgam von 34·92 % einen Effekt von 21·6 % (Versuch der Tabelle 4). Man sieht also, insbesondere aus der graphischen Darstellung in Fig. 9, daß die Effekte mit steigendem Natriumgehalt größer werden, wie es auch die früheren Autoren nachgewiesen haben, nur sind wieder aus den oben angegebenen Gründen unsere absoluten Werte höher.

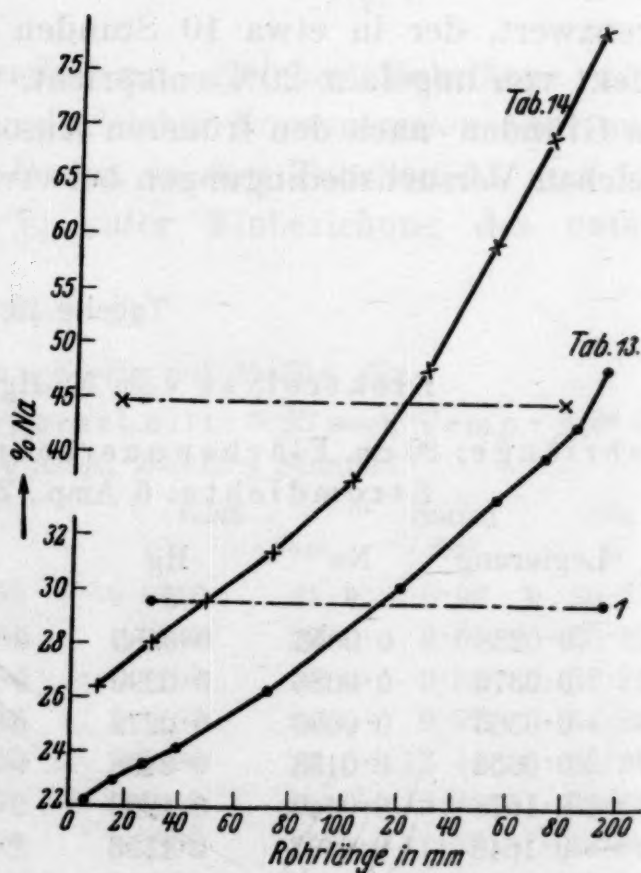


Fig. 8.

Als ein Versuch mit einem rund 45%igen Amalgam angestellt wurde, der in Tabelle 14 wiedergegeben und gleichfalls in Fig. 8

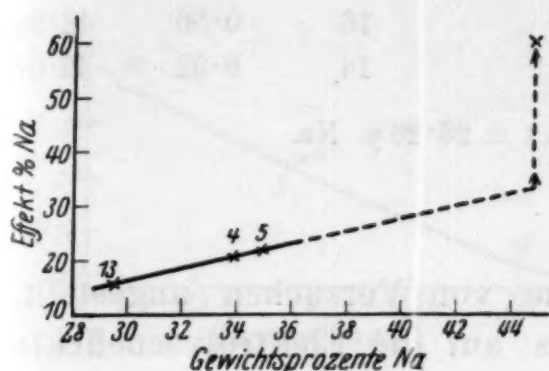


Fig. 9*.

dargestellt ist, beobachteten wir einen abnorm hohen Effekt von 60·32%, obwohl nach Fig. 9, in der die Abhängigkeit der Effekte vom Na-Gehalt eingezeichnet ist, bei graphischer geradliniger Extrapolation ein solcher von nur 32% zu erwarten gewesen wäre. Wir vermuteten, daß der hier zufällig verwendete kleine Quer-

schnitt von 0·38 mm² die Ursache des abnormen Ansteigens der Elektrolyseneffekte sein könnte.

Dies setzt also voraus, daß nach Überschreitung eines bestimmten Querschnittes eine Abhängigkeit des Effektes vom Querschnitt zu realisieren sein müßte, obschon R. KREMANN und A. BRODAR⁵ bei der Elektrolyse von Wismut-Blei-Legierungen mit 42·7% Blei bei Querschnitten von 0·79 und 3·79 mm² die gleichen Elektrolyseneffekte beobachteten.

Tabelle 15.

Elektrolyse von Na-Hg mit 34·62% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·13 mm², Temp.: 240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 70 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
1	0·0126	0·0028	0·0098	.	14	1·23	22·45
2	0·0156	0·0039	0·0117	.	14	1·70	25·06
3	0·0204	0·0056	0·0148	.	24	2·45	27·62
4	0·0170	0·0052	0·0118	.	30	2·82	29·76
5	0·0100	0·0033	0·0067	.	28	1·45	33·34
6	0·0064	0·0022	0·0042	.	23	0·97	34·86
7	0·0046	0·0017	0·0029	.	20	0·74	37·00

* In Fig. 9. sind die Ziffern 4 und 5 zu vertauschen.

⁵ R. KREMANN und A. BRODAR, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 383, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien 132, 1923, S. 383.

Na	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	Säure cm ³	Na %
8	0.0016	0.0006	0.0010		15	0.27	38.81
9	0.0030	0.0012	0.0018		16	0.56	42.93
10	0.0015	0.0007	0.0008		14	0.32	49.07

Elektrolyseneffekt = 26.26% Na.

Wir haben daher eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Einfluß des Querschnittes auf die Elektrolyseneffekte näher zu studieren. Demzufolge haben wir außer den Versuchen mit Tabelle 4 und 5 mit einem Querschnitt von 1 mm^2 bei gleicher Zeit, Stromdichte, Temperatur und der Rohrlänge von 20 cm noch zwei weitere Versuche mit extrem großen und kleinen Querschnitten von 0.13 mm^2 und 2.01 mm^2 angestellt. Versuche mit größeren und kleineren Querschnitten ließen sich aus technischen Gründen nicht realisieren.

Der erste Versuch ist in Tabelle 15 wiedergegeben, der zweite in Tabelle 3. Beide Versuche sind in Fig. 10 zur graphischen Darstellung gebracht. Aus der unter Einbeziehung der Daten der Tabelle 4 und 5 graphisch dargestellten Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes bei gleicher Stromdichte und gleichen sonstigen Versuchsbedingungen vom Querschnitt in Fig. 11 sieht man, daß tatsächlich die Effekte mit steigendem Querschnitt abnehmen und sich asymptotisch einem Minimalwert nähern, der bei weiterer Querschnittsverringerung sich nicht ändert.

Es ist anzunehmen, daß die Lage der Effekt-Querschnittskurve sehr stark vom Legierungspaar abhängig ist, so daß es verständlich wird, wenn R. KREMANN und A. BRODAR bei Querschnitten von 0.79 mm^2 und 3.7 mm^2 Effekte von 16.8% und 16.2% Blei

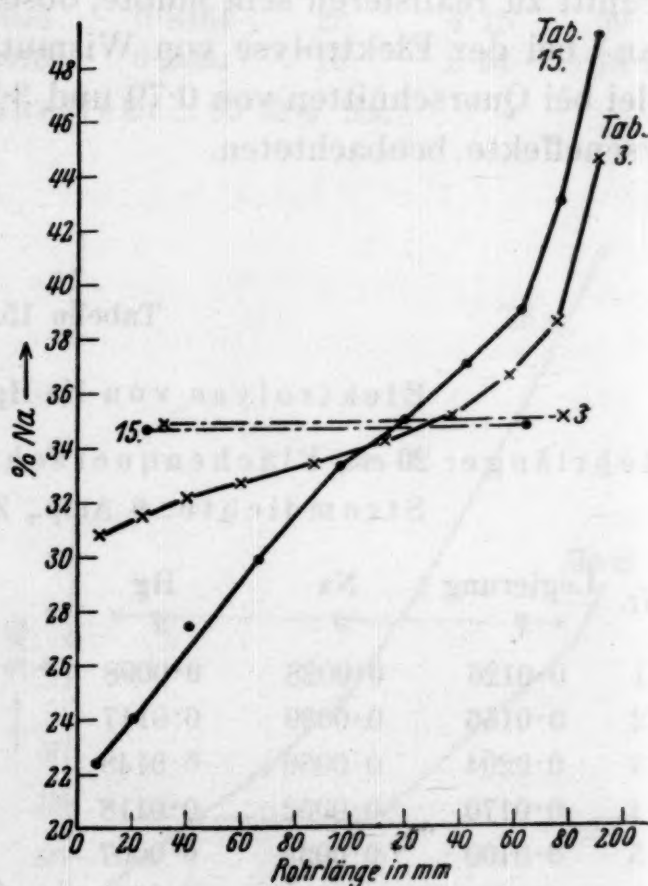


Fig. 10.

fanden, die sie als praktisch gleich ansahen. Es dürfte bei den Blei-Wismuth-Legierungen der Querschnitt, unterhalb dessen die

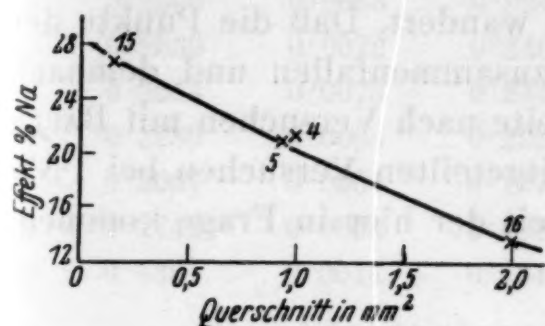


Fig. 11.

Effekte konstant werden, schon bei 0.7 mm^2 liegen, während dies bei den Natrium-Quecksilber-Legierungen erst von Querschnitten über 2 mm^2 an der Fall ist. Es wäre ganz verständlich, anzunehmen, daß der Einfluß des Querschnittes bei um so größeren Querschnitten noch in Erscheinung tritt, ein je geringeres

Atomgewicht beide oder wenigstens die eine Komponente (wie bei Na-Hg) der Legierungen hat, während bei Legierungen, in denen beide Komponenten hohe Atomgewichte haben, der „Grenzquerschnitt“ ein erheblich kleinerer ist.

Zur Vervollständigung des bisher mitgeteilten Versuchsmaterials, das, wie schon oben erwähnt, vor allem zur zahlenmäßigen Auswertung von Überführungszahlen dienen sollte, wurden noch mit H. SCHEIBEL einige Versuche mit verdünnten Amalgamen, u. zw. solchen mit 2.83, 2.02, 1.52, 0.99 und 0.57 Gewichtsprozent, d. s. 20.22, 15.23, 11.89, 8.02 und 4.76 Atomprozent Natrium, unter sonst gleichen Bedingungen und der gleichen Versuchstechnik angestellt wie bei den vorerwähnten Versuchen mit A. VOGRIN mit den konzentrierteren Amalgamen. Da jedoch, wie wir schon sahen, mit steigender Rohrlänge die Fehlerquellen ansteigen, u. zw. in einem für die Berechnung von Überführungszahlen besonders in Erscheinung tretenden Maße, haben wir uns, von vornherein auf ein Mittelstück konstanter Zusammensetzung verzichtend, auf Versuche mit Rohrlängen von 20 cm beschränkt, den Querschnitt innerhalb der Grenzen von $0.95\text{--}1.13 \text{ mm}^2$ gehalten, eine Stromdichte von 6 Amp./mm^2 , eine Temperatur von 240° und eine Elektrolysiertdauer von 20 Stunden angewendet, die sicher ausreicht, um die diesen Bedingungen entsprechenden maximalen Effekte zu erreichen. Die Elektrolysenergebnisse mit den oben genannten fünf Amalgamen sind in den folgenden Tabellen 16—20 wiedergegeben und in Fig. 12 zur graphischen Darstellung gebracht.

Trägt man in Fig. 13 die aus diesen Daten abzuleitenden Effekte in Abhängigkeit von der Konzentration des Amalgams

auf, so sieht man, daß in vollkommener Übereinstimmung mit den Versuchen mit F. BAUER, die in Fig. 13 mit \circ eingetragen sind, bei der Elektrolyse von Amalgamen bis 2·1% das Natrium zur Anode, darüber hinaus zur Kathode wandert. Daß die Punkte der beiden Beobachter nicht vollends zusammenfallen und demnach die Maximaleffekte an der Anodenseite nach Versuchen mit BAUER bei 1·2% Natrium nach den hier mitgeteilten Versuchen bei 1·5% Natrium liegen, darf bei der Kleinheit der hier in Frage kommen-

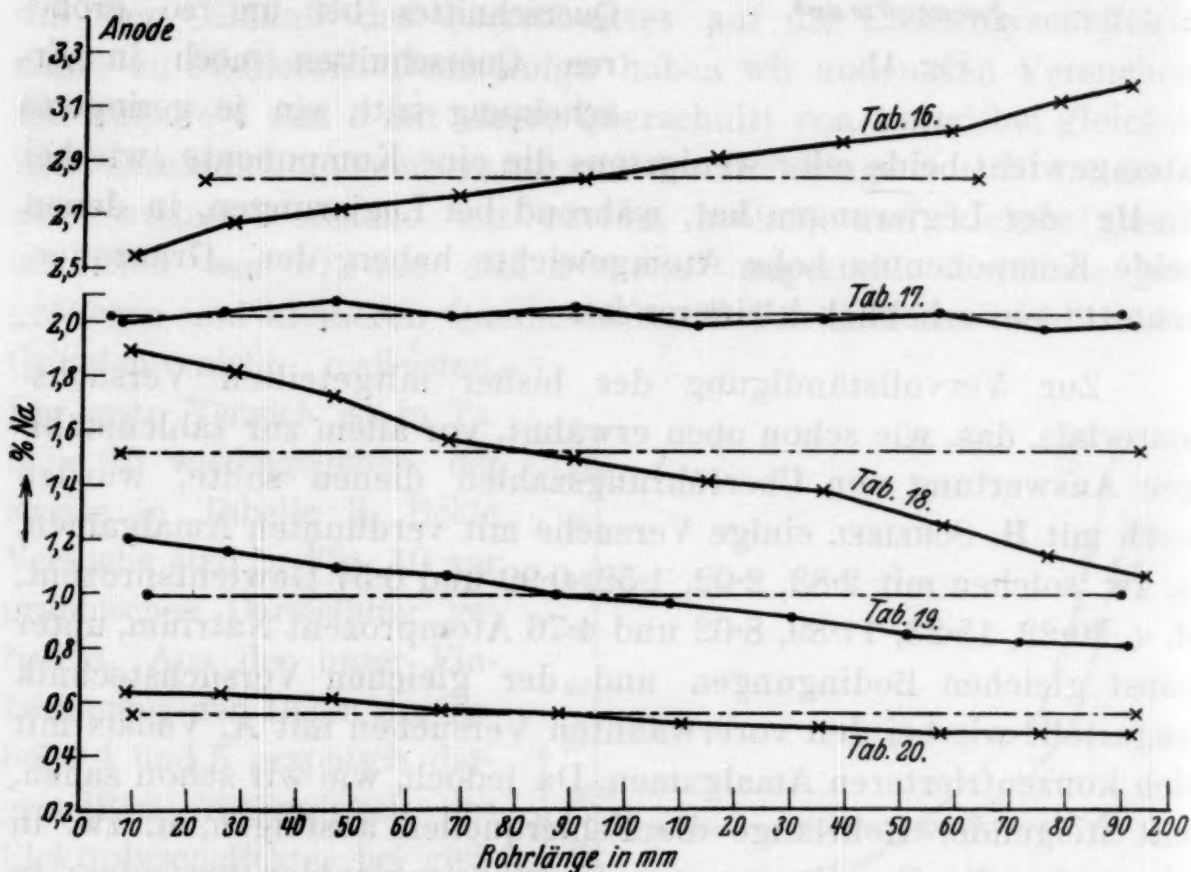


Fig. 12.

den Effekte, bei deren Auswertung die Subjektivität des Beobachters immer eine nicht ganz zu vermeidende Rolle spielt, nicht verwundern.

Tabelle 16.

Natriumamalgam mit 2·83% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt 1·13 mm², Temp.: 240° C
Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung g	Na g	Hg g	Glas g	mm	HCl cm ³	Na %
1	0·1795	0·0046	0·1749	1·1007	18	19·97	2·56
2	0·1952	0·0052	0·1900	1·1631	19	22·73	2·68

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	<i>mm</i>	HCl <i>cm</i> ³	Na <i>%</i>
3	0·2104	0·0057	0·2047	1·2068	20	24·87	2·72
4	0·2303	0·0063	0·2240	1·3212	22	27·52	2·75
5	0·2539	0·0072	0·2467	1·4752	24	31·10	2·83
6	0·2514	0·0073	0·2441	1·4701	24	31·68	2·90
7	0·2289	0·0068	0·2221	1·3144	22	29·45	2·96
8	0·2037	0·0061	0·1976	1·1997	20	26·65	3·01
9	0·1742	0·0054	0·1688	1·0527	17	23·62	3·12
10	0·1391	0·0044	0·1347	0·8784	14	19·16	3·17

Elektrolyseneffekt = 0·61% Na.

Tabelle 17.

Natriumamalgam mit 2·02% Na.

Rohrlänge: 20 *cm*, Flächenquerschnitt: 1·13 *mm*², Temperatur:
240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	<i>mm</i>	HCl <i>cm</i> ³	Na <i>%</i>
1	0·1784	0·0036	0·1748	1·0884	18	15·58	2·01
2	0·1991	0·0041	0·1950	1·2188	20	17·65	2·04
3	0·1991	0·0041	0·1950	1·2192	20	18·00	2·08
4	0·2284	0·0046	0·2238	1·3416	22	20·05	2·02
5	0·2538	0·0052	0·2486	1·4855	24	22·61	2·05
6	0·2293	0·0046	0·2247	1·3432	22	19·83	1·99
7	0·2276	0·0046	0·2230	1·3387	22	19·88	2·01
8	0·2034	0·0041	0·1993	1·2211	20	17·94	2·03
9	0·1801	0·0035	0·1766	1·0971	18	15·42	1·97
10	0·1623	0·0032	0·1591	1·0002	16	13·97	1·98

Kein Elektrolyseneffekt.

Tabelle 18.

Natriumamalgam mit 1·52% Na.

Rohrlänge: 20 *cm*, Flächenquerschnitt: 0·95 *mm*², Temperatur:
240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	<i>mm</i>	HCl <i>cm</i> ³	Na <i>%</i>
1	0·1389	0·0027	0·1362	0·8010	18	11·52	1·90
2	0·1463	0·0027	0·1436	0·8345	18	11·57	1·82
3	0·1577	0·0027	0·1550	1·0841	20	11·85	1·73
4	0·1746	0·0028	0·1718	1·1492	22	12·06	1·59
5	0·1907	0·0029	0·1878	1·2503	24	12·51	1·51
6	0·1854	0·0026	0·1828	1·2124	23	11·44	1·42
7	0·1742	0·0024	0·1718	0·1555	22	10·45	1·38

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	mm	HCl <i>cm</i> ³	Na %
8	0·1546	0·0019	0·1527	1·0545	20	8·40	1·25
9	0·1417	0·0016	0·1401	0·8135	18	7·02	1·14
10	0·1168	0·0012	0·1156	0·6871	15	5·43	1·07

Elektrolyseneffekt = 0·83% Na.

Tabelle 19.

Natriumamalgam mit 0·99% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 0·95 mm², Temperatur: 240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	mm	HCl <i>cm</i> ³	Na %
1	0·1571	0·0019	0·1552	0·8227	18	8·33	1·22
2	0·1669	0·0020	0·1649	0·9000	19	8·49	1·17
3	0·1724	0·0019	0·1705	0·9232	20	8·24	1·10
4	0·1853	0·0020	0·1833	0·9612	20	8·70	1·08
5	0·1795	0·0018	0·1777	0·9488	20	7·80	1·00
6	0·1947	0·0019	0·1928	1·0208	22	8·21	0·97
7	0·1902	0·0017	0·1885	1·0073	22	7·61	0·92
8	0·1803	0·0015	0·1788	0·9504	20	6·74	0·86
9	0·1772	0·0014	0·1758	0·9357	20	6·31	0·82
10	0·1608	0·0013	0·1595	0·8460	19	5·66	0·81

Elektrolyseneffekt = 0·41% Na.

Tabelle 20.

Natriumamalgam mit 0·57% Na.

Rohrlänge: 20 cm, Flächenquerschnitt: 1·13 mm², Temperatur: 240° C, Stromdichte: 6 Amp., Zeit: 20 Stunden.

Nr.	Legierung <i>g</i>	Na <i>g</i>	Hg <i>g</i>	Glas <i>g</i>	mm	HCl <i>cm</i> ³	Na %
1	0·1954	0·0013	0·1941	0·7916	17	5·52	0·65
2	0·2067	0·0013	0·2054	0·8163	18	5·75	0·64
3	0·2130	0·0013	0·2117	0·8815	21	5·65	0·61
4	0·2136	0·0012	0·2124	0·8791	20	5·29	0·57
5	0·2214	0·0013	0·2201	0·9152	21	5·39	0·56
6	0·2779	0·0015	0·2764	1·1747	26	6·40	0·53
7	0·2511	0·0012	0·2499	1·0362	23	5·45	0·50
8	0·2286	0·0011	0·2275	0·9488	21	4·77	0·48
9	0·1901	0·0009	0·1892	0·7604	17	3·96	0·48
10	0·1750	0·0008	0·1742	0·7193	16	3·58	0·47

Elektrolyseneffekt = 0·18% Na.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll nun über die Versuche zur Berechnung von Überföhrungszahlen der in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche mit Natriumamalgamen einerseits, der in der Arbeit von R. KREMAN, FRANZ BAUER, A. VOGRI und H. SCHEIBEL⁶ bereits mitgeteilten Versuche über die Elektrolyse von Kalium-, Lithium-, Barium- und Wismutamalgamen andererseits berichtet werden.

II. Versuche zur Ermittlung von Überföhrungszahlen der Amalgame von Natrium, Lithium, Barium und Wismut.

Als erste Grundbedingung zur Ermittlung von Überföhrungszahlen auf Grund der von HITTORF für die Elektrolyse wässeriger Lösungen angestellten Untersuchungen ist, wie schon R. SPRINGER und R. FRENA⁷ in ihren Arbeiten betonten, das Auftreten eines Mittelstückes unveränderter Zusammensetzung, wie es in der

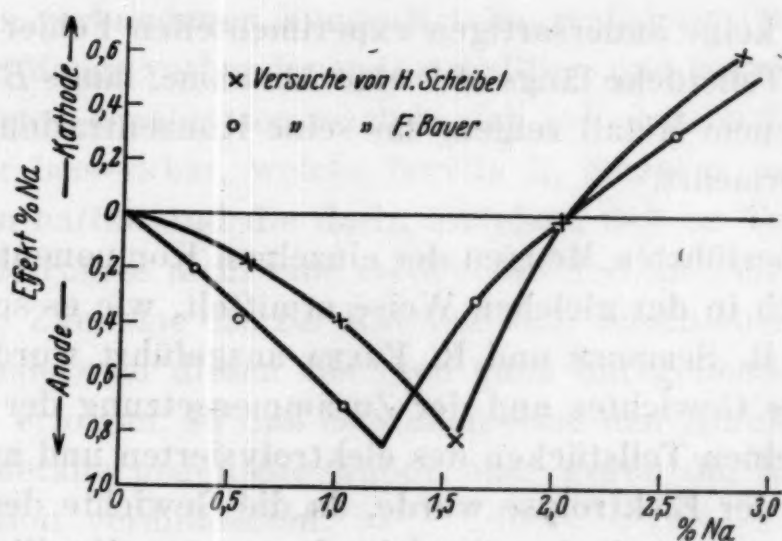


Fig. 13.

Arbeit dieser Autoren als *b c* in Fig. 1 gekennzeichnet ist, eine Notwendigkeit. Dieser Idealfall läßt sich aber, wie aus den vorstehenden Versuchen bzw. den Versuchen von R. SPRINGER und R. FRENA hervorgeht, z. B. bei Natriumamalgamen erst bei Rohrlängen von ca. 120 cm realisieren, doch sind bei solchen Rohr-

⁶ R. KREMAN, FRANZ BAUER, A. VOGRI und H. SCHEIBEL, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 35, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 305.

⁷ R. SPRINGER und R. FRENA, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 112, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 794.

längen die auf sekundäre Ursachen zurückführbaren Fehler schon so groß, daß sie schon bei den Werten der relativen Konzentrationsverschiebungen zum Ausdruck kommen und nicht erst bei der genauen Massenberechnung der beiden Metalle vor und nach der Analyse in den einzelnen Teilstücken. Die letztere Berechnung ist eben zur Ermittlung von Überföhrungszahlen nötig.

Da also eine strenge exakte Ermittlung letzterer nicht möglich ist, haben wir die wahrscheinlich nicht ganz zutreffende Annahme gemacht, daß das unveränderte Mittelstück in einem Punkte *P* zusammengeschrumpft ist, wie Fig. 14 es kennzeichnet. Dieser Punkt soll der Zusammensetzung der ursprünglichen Legierung entsprechen, wie es beim unveränderten Mittelstück der Fall ist.

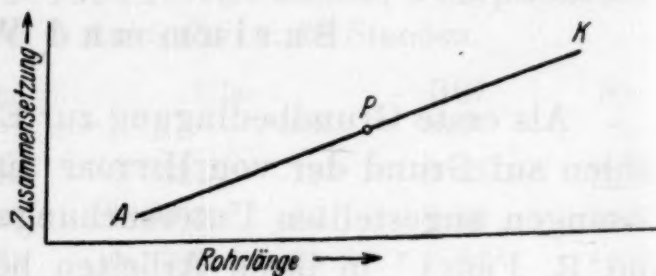


Fig. 14.

Wenn keine andersartigen experimentellen Fehler vorliegen, müßten die Teilstücke längs *AP* eine Abnahme, längs *BP* eine Zunahme an jenem Metall zeigen, das seine Konzentration gegen die Kathode vermehrt.

Die überföhrten Mengen der einzelnen Komponenten wurden grundsätzlich in der gleichen Weise ermittelt, wie es schon in der Arbeit von R. SPRINGER und R. FRENA ausgeföhrt wurde. Zur Ermittlung des Gewichtes und der Zusammensetzung der Legierung in den einzelnen Teilstücken des elektrolysierten und analysierten Rohres vor der Elektrolyse wurde, da die Gewichte der einzelnen Glasstücke und damit das Gewicht der ganzen Kapillare, soweit sie von Legierung erfüllt war, bekannt ist, die vereinfachende Annahme gemacht, daß die Kapillare in ihrer ganzen Länge gleichmäßig sei und somit das Gewicht eines Kapillarenstückes direkt proportional dem Gewicht der in ihm enthaltenen Legierung ist, wenn die Kapillare homogen von Legierung erfüllt ist. Wenn dies auch nicht streng zutrifft, so ist der durch diese Annahme verursachte Fehler, wie festgestellt werden konnte, noch immer kleiner als 2% und nicht als wesentlich zu bezeichnen. Dividiert man nun das Gesamtgewicht eines an der Elektrolyse beteiligten Metalls durch das Gewicht der ganzen Kapillare und multipliziert diesen Faktor mit dem Gewicht der einzelnen Rohrstücke, so erhält man

diejenige Menge des Metalls, die sich vor der Elektrolyse in dem betreffenden Rohrstück befand. Die Menge, die sich nach der Elektrolyse in demselben befindet, ist aber direkt aus der Analyse bekannt. Die Differenz dieser beiden Mengen gibt nun an, wieviel von dem betreffenden Metall in das Rohrstück zu- oder aus demselben abgewandert ist.

Die Summen der überführten Mengen, die in den folgenden Tabellen in der 4. und 6. Vertikalspalte verzeichnet sind, müßten im Idealfalle längs $A-P$ und längs $B-K$ gleich sein. Dies ist bei den verdünnten Amalgamen praktisch erfüllt, da z. B. nach Tabelle 24 bei verdünnten Kaliumamalgamen an der Anodenseite ein Kaliumverlust von 0.0031 g , an der Kathodenseite ein Kaliumgewinn von 0.0027 g eintrat, während im Idealfalle beiderseits der Wert von ± 0.0029 zu erwarten wäre.

Diese Gleichheit von Zu- und Abnahme des gelösten Metalls ließ sich im allgemeinen nur für die verdünnten Amalgame von Kalium, Natrium, Barium und Wismut, nur bezüglich dieser in kleineren Mengen vorhandenen Menge Metalle, realisieren. Bezüglich des in größerer Menge vorhandenen Quecksilbers und besonders bei den konzentrierten Amalgamen machen sich jedoch jene Fehlerstörungen wieder bemerkbar, welche bereits R. SPRINGER und R. FRENA beschrieben hatten und die darin bestehen, daß im Teil $A-P$ des Elektrolysierrohres nicht eine stetige Ab- und im Teil $P-K$ nicht eine stetige Zunahme des zur Kathode sich verschiebenden Metalls erfolgt, sondern in diesen Gebieten ganz unregelmäßige Zu- und Abnahmen erfolgen, so daß es stellenweise den Anschein hat, als ob beide Metalle gegen die Anode oder gegen die Kathode ihre Konzentration verminderten.

Für diese Störungen dürfen wieder jene Ursachen angenommen werden, die nach Ansicht des einen von uns in der Arbeit von R. SPRINGER und R. FRENA herangezogen wurden: unvermeidliche kleine Gasblasen, die im Metall eingeschlossen sind und ebenfalls unter dem Einfluß des Stromes wandern, sowie Saigerungserscheinungen während des Erstarrens, beides Momente, welche eine ungleiche Massenverteilung der Legierung in der Kapillare, teils schon von der Füllung her, teils durch die Elektrolyse, teils erst beim Abkühlen nach der Elektrolyse bedingen, ohne die Konzentration der Legierung zu ändern, abgesehen von Ungleichmäßigkeit der Kapillare als solcher und ähnlichen Fehlern. Da aber alle diese

Fehler nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilt sein dürften, haben wir, um überhaupt einen vergleichbaren, zahlenmäßig ausgedrückten Wert der überführten Mengen zu erhalten, so verfahren, daß wir einfach sämtliche mit + bezeichneten Zunahmen und sämtliche mit — bezeichneten Abnahmen an dem betreffenden Metall addierten und aus beiden, wie vorher erwähnt, den Mittelwert bildeten, so daß es hiebei zu einem Fehlerausgleich kam. Die so erhaltenen Zahlen wurden durch das Äquivalentgewicht des in Quecksilber gelösten Metalls dividiert. Man erhält so die Zahl der durch den Strom transportierten Äquivalente.

Diese Zahl wird durch die Zahl der durchgesandten Amperesekunden (Coulomb) dividiert und mit 96494 multipliziert, um zur Einheit Farad zu gelangen. Man erhält so *eine Art Überführungszahl*, die die Dimension Grammäquivalent/Farad hat. Wie wir uns überzeugen konnten, haben LEWIS, ADAMS und LANMAN in gleicher Weise gerechnet.

Die Berechnungen der vor und nach der Elektrolyse in den einzelnen Teilstücken der Elektrolysenrohre vorhandenen Mengen an beiden Legierungsteilnehmern sind für die Natriumamalgame in den Tabellen 21—31 bzw. 32—36, für die Kaliumamalgame in den Tabellen 37—42, für die Lithiumamalgame in den Tabellen 43 und 44, für die Bariumamalgame in den Tabellen 45—48 und für die Wismutamalgame in den Tabellen 49—51 wiedergegeben, in denen man deutlich die oben skizzierten Fehlerstörungen und ihre Richtung erkennen kann, der Grund, weshalb ihre ausführliche Wiedergabe erfolgte.

Da man sieht, daß diese Fehlerstörungen, wie schon oben erwähnt, mit steigender Verdünnung der Amalgame immer mehr und mehr zurücktreten, kann man schließen, daß die oben ausgeführten Ursachen der Fehler zutreffen werden. Denn mit steigender Verdünnung der Amalgame muß die Wirkung aller dieser Ursachen sinngemäß immer weniger in Erscheinung treten.

Die Ergebnisse der Berechnung der Überführungszahlen mit konzentrierten Natriumamalgame sind in der Tabelle 52 zusammengefaßt. Die ihnen zugrunde gelegten Versuche sind mit zwei Ausnahmen nur bei praktisch konstantem Natriumgehalt und konstanter Stromdichte angestellt. Wir können also folgende Gruppen unterscheiden:

Tabelle 21.

Berechnung zu Tabelle 13. Na-Hg mit 29·45% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0084	—	0·0215	—
	nach „ „	0·0053	0·0031	0·0185	0·0030
2	vor „ „	0·0081	+	0·0206	+
	nach „ „	0·0086	0·0005	0·0290	0·0016
3	vor „ „	0·0086	+	0·0216	+
	nach „ „	0·0086	0·0000	0·0279	0·0063
4	vor „ „	0·0160	+	0·0408	+
	nach „ „	0·0158	0·0002	0·0498	0·0010
5	vor „ „	0·0406	+	0·1036	+
	nach „ „	0·0440	0·0034	0·1238	0·0202
6	vor „ „	0·0471	+	0·1200	—
	nach „ „	0·0492	0·0021	0·1156	0·0044
7	vor „ „	0·0173	—	0·0441	—
	nach „ „	0·0151	0·0022	0·0303	0·0138
8	vor „ „	0·0115	+	0·0294	—
	nach „ „	0·0126	0·0011	0·0236	0·0058
9	vor „ „	0·0089	—	0·0228	—
	nach „ „	0·0087	0·0002	0·0178	0·0050
10	vor „ „	0·0102	—	0·0261	—
	nach „ „	0·0087	0·0015	0·0143	0·0118

Tabelle 22.

Berechnung zu Tabelle 9. Na-Hg mit 35·57% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0318	—	0·0598	+
	nach „ „	0·0282	0·0036	0·0791	0·0193
2	vor „ „	0·0295	+	0·0555	+
	nach „ „	0·0295	0·0000	0·0786	0·0231
3	vor „ „	0·0281	+	0·0528	+
	nach „ „	0·0283	0·0002	0·0727	0·0199
4	vor „ „	0·0292	+	0·0549	+
	nach „ „	0·0295	0·0003	0·0743	0·0194
5	vor „ „	0·0317	+	0·0597	+
	nach „ „	0·0318	0·0001	0·0792	0·0195
6	vor „ „	0·0310	+	0·0584	+
	nach „ „	0·0322	0·0012	0·0790	0·0206

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
7	vor der Elektrolyse	0·0296	—	0·0556	+
	nach „ „	0·0293	0·0003	0·0712	0·0156
8	vor „ „	0·0400	+	0·0752	+
	nach „ „	0·0411	0·0011	0·0961	0·0209
9	vor „ „	0·0380		0·0715	+
	nach „ „	0·0380	0·0000	0·0875	0·0160
10	vor „ „	0·0487	+	0·0915	+
	nach „ „	0·0488	0·0001	0·1078	0·0163
11	vor „ „	0·0472	+	0·0888	+
	nach „ „	0·0481	0·0009	0·1033	0·0145
12	vor „ „	0·0603	+	0·1135	+
	nach „ „	0·0613	0·0010	0·1269	0·0134
13	vor „ „	0·0557	+	0·1048	+
	nach „ „	0·0567	0·0010	0·1119	0·0071
14	vor „ „	0·0638	+	0·1200	+
	nach „ „	0·0660	0·0022	0·1246	0·0046
15	vor „ „	0·0698	+	0·1314	—
	nach „ „	0·0727	0·0029	0·1256	0·0058
16	vor „ „	0·0626	+	0·1177	—
	nach „ „	0·0651	0·0025	0·1065	0·0112
17	vor „ „	0·0524	+	0·0987	—
	nach „ „	0·0613	0·0089	0·0979	0·0008
18	vor „ „	0·0483	+	0·0908	—
	nach „ „	0·0496	0·0013	0·0757	0·0151
19	vor „ „	0·0452	+	0·0850	—
	nach „ „	0·0466	0·0014	0·0668	0·0182
20	vor „ „	0·0440	—	0·0828	—
	nach „ „	0·0435	0·0005	0·0602	0·0226
21	vor „ „	0·0481	+	0·0904	—
	nach „ „	0·0500	0·0019	0·0634	0·0270
22	vor „ „	0·0425	+	0·0799	—
	nach „ „	0·0432	0·0007	0·0518	0·0281
23	vor „ „	0·0381	—	0·0716	—
	nach „ „	0·0365	0·0016	0·0344	0·0372
24	vor „ „	0·0411	—	0·0772	—
	nach „ „	0·0187	0·0224	0·0137	0·0535

Tabelle 23.

Berechnung zu Tabelle 4. Na-Hg mit 34·92% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0155	—	0·0300	+
	nach „ „	0·0129	0·0026	0·0347	0·0047
2	vor „ „	0·0156	+	0·0300	+
	nach „ „	0·0165	0·0009	0·0426	0·0126
3	vor „ „	0·0166	—	0·0321	+
	nach „ „	0·0155	0·0011	0·0372	0·0051
4	vor „ „	0·0197	+	0·0381	—
	nach „ „	0·0210	0·0013	0·0321	0·0011
5	vor „ „	0·0175	+	0·0338	—
	nach „ „	0·0187	0·0012	0·0321	0·0017
6	vor „ „	0·0204	+	0·0394	—
	nach „ „	0·0212	0·0008	0·0340	0·0054
7	vor „ „	0·0155	—	0·0299	—
	nach „ „	0·0150	0·0005	0·0158	0·0141

Tabelle 24.

Berechnung zu Tabelle 5. Na-Hg mit 33·98% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0143	—	0·0301	+
	nach „ „	0·0141	0·0002	0·0379	0·0078
2	vor „ „	0·0158	+	0·0332	+
	nach „ „	0·0164	0·0006	0·0422	0·0090
3	vor „ „	0·0173	+	0·0363	+
	nach „ „	0·0187	0·0014	0·0465	0·0102
4	vor „ „	0·0285	+	0·0600	+
	nach „ „	0·0306	0·0021	0·0706	0·0106
5	vor „ „	0·0282	+	0·0592	+
	nach „ „	0·0284	0·0002	0·0601	0·0009
6	vor „ „	0·0243	—	0·0511	—
	nach „ „	0·0199	0·0044	0·0377	0·0134
7	vor „ „	0·0216	+	0·0454	—
	nach „ „	0·0234	0·0018	0·0402	0·0052
8	vor „ „	0·0238	+	0·0500	—
	nach „ „	0·0241	0·0003	0·0405	0·0095
9	vor „ „	0·0083	—	0·0175	—
	nach „ „	0·0066	0·0017	0·0071	0·0104

Tabelle 25.

Berechnung zu Tabelle 8. Na-Hg 32·94% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0124	—	0·0297	+
	nach „ „	0·0122	0·0002	0·0460	0·0163
2	vor „ „	0·0208	+	0·0496	+
	nach „ „	0·0211	0·0003	0·0773	0·0277
3	vor „ „	0·0209	—	0·0498	+
	nach „ „	0·0200	0·0009	0·0732	0·0234
4	vor „ „	0·0176	+	0·0421	+
	nach „ „	0·0183	0·0007	0·0623	0·0202
5	vor „ „	0·0212	—	0·0507	+
	nach „ „	0·0204	0·0008	0·0678	0·0171
6	vor „ „	0·0173	—	0·0412	+
	nach „ „	0·0172	0·0001	0·0562	0·0150
7	vor „ „	0·0303	—	0·0723	+
	nach „ „	0·0288	0·0015	0·0884	0·0161
8	vor „ „	0·0371	+	0·0884	+
	nach „ „	0·0384	0·0013	0·1096	0·0210
9	vor „ „	0·0370	+	0·0883	+
	nach „ „	0·0384	0·0014	0·1003	0·0120
10	vor „ „	0·0346	+	0·0825	+
	nach „ „	0·0349	0·0003	0·0842	0·0017
11	vor „ „	0·0387	+	0·0924	—
	nach „ „	0·0394	0·0007	0·0880	0·0044
12	vor „ „	0·0324	+	0·0773	—
	nach „ „	0·0332	0·0008	0·0674	0·0099
13	vor „ „	0·0334	+	0·0798	—
	nach „ „	0·0398	0·0064	0·0744	0·0054
14	vor „ „	0·0260	+	0·0620	—
	nach „ „	0·0268	0·0008	0·0459	0·0101
15	vor „ „	0·0226	—	0·0540	—
	nach „ „	0·0116	0·0110	0·0184	0·0356
16	vor „ „	0·0197	+	0·0471	—
	nach „ „	0·0211	0·0014	0·0315	0·0156
17	vor „ „	0·0204	+	0·0487	—
	nach „ „	0·0263	0·0059	0·0367	0·0120
18	vor „ „	0·0182	+	0·0435	—
	nach „ „	0·0187	0·0005	0·0237	0·0198

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
19	vor der Elektrolyse	0·0175	—	0·0418	—
	nach „ „	0·0146	0·0029	0·0166	0·0252
20	vor „ „	0·0162	—	0·0386	—
	nach „ „	0·0132	0·0030	0·0120	0·0266

Tabelle 26.

Berechnung zu Tabelle 7. Na-Hg mit 35·34% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0123	—	0·0252	+
	nach „ „	0·0120	0·0003	0·0428	0·0176
2	vor „ „	0·0164	+	0·0336	+
	nach „ „	0·0166	0·0002	0·0552	0·0216
3	vor „ „	0·0160	—	0·0329	+
	nach „ „	0·0159	0·0001	0·0506	0·0177
4	vor „ „	0·0191	+	0·0392	+
	nach „ „	0·0194	0·0003	0·0564	0·0172
5	vor „ „	0·0200	+	0·0410	+
	nach „ „	0·0202	0·0002	0·0535	0·0125
6	vor „ „	0·0198	—	0·0406	+
	nach „ „	0·0194	0·0004	0·0440	0·0034
7	vor „ „	0·0248	+	0·0509	+
	nach „ „	0·0253	0·0005	0·0532	0·0023
8	vor „ „	0·0204	+	0·0417	—
	nach „ „	0·0210	0·0006	0·0394	0·0023
9	vor „ „	0·0158	—	0·0323	—
	nach „ „	0·0147	0·0011	0·0262	0·0061
10	vor „ „	0·0296	+	0·0606	—
	nach „ „	0·0311	0·0015	0·0509	0·0097
11	vor „ „	0·0177	+	0·0364	—
	nach „ „	0·0181	0·0004	0·0271	0·0093
12	vor „ „	0·0172	+	0·0352	—
	nach „ „	0·0173	0·0001	0·0251	0·0101
13	vor „ „	0·0184	—	0·0377	—
	nach „ „	0·0180	0·0004	0·0254	0·0123
14	vor „ „	0·0161	+	0·0331	—
	nach „ „	0·0162	0·0001	0·0191	0·0140
15	vor „ „	0·0170	+	0·0349	—
	nach „ „	0·0175	0·0005	0·0174	0·0175
16	vor „ „	0·0082	—	0·0167	—
	nach „ „	0·0063	0·0019	0·0057	0·0110

Tabelle 27.

Berechnung zu Tabelle 11. Na-Hg mit 35·30% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0160	—	0·0298	+
	nach „ „	0·0159	0·0001	0·0359	0·0061
2	vor „ „	0·0210	—	0·0375	+
	nach „ „	0·0197	0·0013	0·0454	0·0079
3	vor „ „	0·0216	+	0·0386	+
	nach „ „	0·0225	0·0009	0·0463	0·0077
4	vor „ „	0·0216	+	0·0386	+
	nach „ „	0·0228	0·0012	0·0426	0·0040
5	vor „ „	0·0299	+	0·0533	+
	nach „ „	0·0309	0·0010	0·0543	0·0010
6	vor „ „	0·0226	+	0·0403	—
	nach „ „	0·0231	0·0005	0·0367	0·0036
7	vor „ „	0·0248	+	0·0443	—
	nach „ „	0·0268	0·0020	0·0382	0·0061
8	vor „ „	0·0263	—	0·0469	—
	nach „ „	0·0228	0·0035	0·0304	0·0165

Tabelle 28.

Berechnet aus Tabelle 2. Na-Hg mit 35·40% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0533	—	0·0976	+
	nach „ „	0·0529	0·0004	0·1045	0·0069
2	vor „ „	0·0500	+	0·0916	+
	nach „ „	0·0531	0·0031	0·1011	0·0095
3	vor „ „	0·0494	+	0·0905	+
	nach „ „	0·0518	0·0024	0·0968	0·0063
4	vor „ „	0·0501	+	0·0917	+
	nach „ „	0·0520	0·0019	0·0954	0·0037
5	vor „ „	0·0549	+	0·1000	+
	nach „ „	0·0560	0·0011	0·1007	0·0007
6	vor „ „	0·0451	—	0·0826	—
	nach „ „	0·0447	0·0004	0·0802	0·0024
7	vor „ „	0·0425	+	0·0779	—
	nach „ „	0·0440	0·0015	0·0754	0·0025
8	vor „ „	0·0425	—	0·0777	—
	nach „ „	0·0333	0·0092	0·0559	0·0218

Tabelle 29.

Berechnung zu Tabelle 12. Na-Hg mit 34·82% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0179	—	0·0360	+
	nach „ „	0·0169	0·0010	0·0449	0·0089
2	vor „ „	0·0163	+	0·0327	+
	nach „ „	0·0167	0·0004	0·0424	0·0097
3	vor „ „	0·0173	—	0·0347	+
	nach „ „	0·0166	0·0007	0·0386	0·0039
4	vor „ „	0·0175	—	0·0350	+
	nach „ „	0·0172	0·0003	0·0364	0·0014
5	vor „ „	0·0172	+	0·0345	—
	nach „ „	0·0229	0·0057	0·0437	0·0092
6	vor „ „	0·0167	+	0·0335	—
	nach „ „	0·0173	0·0006	0·0307	0·0028
7	vor „ „	0·0156	—	0·0313	—
	nach „ „	0·0152	0·0004	0·0258	0·0055
8	vor „ „	0·0182	+	0·0365	—
	nach „ „	0·0160	0·0023	0·0246	0·0119
9	vor „ „	0·0114	—	0·0228	—
	nach „ „	0·0094	0·0020	0·0100	0·0128

Tabelle 30.

Berechnung zu Tabelle 14. Na-Hg mit 44·95% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0069	—	0·0125	+
	nach „ „	0·0064	0·0005	0·0278	0·0153
2	vor „ „	0·0082	+	0·0149	+
	nach „ „	0·0085	0·0003	0·0286	0·0137
3	vor „ „	0·0079	—	0·0143	+
	nach „ „	0·0075	0·0004	0·0207	0·0064
4	vor „ „	0·0101	+	0·0183	+
	nach „ „	0·0103	0·0002	0·0229	0·0046
5	vor „ „	0·0099	+	0·0180	—
	nach „ „	0·0100	0·0001	0·0164	0·0016
6	vor „ „	0·0106	+	0·0192	—
	nach „ „	0·0105	0·0001	0·0115	0·0077

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
7	vor der Elektrolyse	0·0081	+	0·0148	—
	nach „ „	0·0084	0·0003	0·0056	0·0092
8	vor „ „	0·0091	+	0·0165	—
	nach „ „	0·0095	0·0004	0·0043	0·0122
9	vor „ „	0·0061	—	0·0111	—
	nach „ „	0·0058	0·0003	0·0016	0·0095

Tabelle 31.

Berechnung zu Tabelle 3. Na-Hg mit 34·92% Na.

Nr.		Na g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0241	+	0·0466	+
	nach „ „	0·0248	0·0007	0·0563	0·0097
2	vor „ „	0·0284	+	0·0550	+
	nach „ „	0·0300	0·0016	0·0650	0·0100
3	vor „ „	0·0300	+	0·0581	+
	nach „ „	0·0320	0·0020	0·0670	0·0089
4	vor „ „	0·0466	+	0·0901	+
	nach „ „	0·0480	0·0014	0·0988	0·0087
5	vor „ „	0·0547	+	0·1061	+
	nach „ „	0·0577	0·0030	0·1151	0·0090
6	vor „ „	0·0528	+	0·1021	—
	nach „ „	0·0557	0·0029	0·1073	0·0052
7	vor „ „	0·0464	+	0·0898	—
	nach „ „	0·0484	0·0020	0·0896	0·0002
8	vor „ „	0·0362	+	0·0700	—
	nach „ „	0·0385	0·0023	0·0671	0·0029
9	vor „ „	0·0334	—	0·0646	—
	nach „ „	0·0277	0·0057	0·0447	0·0199
10	vor „ „	0·0234	—	0·0452	—
	nach „ „	0·0131	0·0103	0·0164	0·0288

Tabelle 32.

Berechnung zu Tabelle 16.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1814		0·0054	
	nach „ „	0·1749	— 0·0065	0·0046	— 0·0008

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
2	vor der Elektrolyse	0·1917		0·0056	
	nach „ „	0·1900	— 0·0017	0·0052	— 0·0004
3	vor „ „	0·1989		0·0059	
	nach „ „	0·2047	0·0058	0·0057	— 0·0002
4	vor „ „	0·2177		0·0064	
	nach „ „	0·2240	0·0063	0·0063	— 0·0001
5	vor „ „	0·2489		0·0071	
	nach „ „	0·2467	— 0·0022	0·0072	+ 0·0001
6	vor „ „	0·2423		0·0071	
	nach „ „	0·2441	0·0018	0·0073	0·0002
7	vor „ „	0·2166		0·0064	
	nach „ „	0·2221	0·0055	0·0068	0·0004
8	vor „ „	0·1978		0·0058	
	nach „ „	0·1976	— 0·0002	0·0061	0·0003
9	vor „ „	0·1736		0·0051	
	nach „ „	0·1688	— 0·0048	0·0054	0·0003
10	vor „ „	0·1448		0·0042	
	nach „ „	0·1347	— 0·0101	0·0044	0·0002

Tabelle 33.

Berechnung zu Tabelle 17.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1789		0·0035	
	nach „ „	0·1748	— 0·0041	0·0036	0·0001
2	vor „ „	0·2007		0·0041	
	nach „ „	0·1950	— 0·0057	0·0041	0·0000
3	vor „ „	0·2008		0·0041	
	nach „ „	0·1950	— 0·0058	0·0041	0·0000
4	vor „ „	0·2213		0·0046	
	nach „ „	0·2238	0·0025	0·0046	0·0000
5	vor „ „	0·2453		0·0051	
	nach „ „	0·2486	0·0033	0·0052	0·0001
6	vor „ „	0·2215		0·0046	
	nach „ „	0·2247	0·0032	0·0046	0·0000
7	vor „ „	0·2208		0·0046	
	nach „ „	0·2230	0·0022	0·0046	0·0000
8	vor „ „	0·2011		0·0042	
	nach „ „	0·1993	— 0·0018	0·0041	— 0·0001

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
9	vor der Elektrolyse	0·1762		0·0036	
	nach „ „	0·1766	0·0004	0·0035	— 0·0001
10	vor „ „	0·1651		0·0031	
	nach „ „	0·1591	0·0040	0·0031	0·0000

Tabelle 34.

Berechnung zu Tabelle 18.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1243		0·0019	
	nach „ „	0·1371	0·0128	0·0027	0·0008
2	vor „ „	0·1295		0·0019	
	nach „ „	0·1436	0·0141	0·0027	0·0008
3	vor „ „	0·1682		0·0025	
	nach „ „	0·1550	— 0·0132	0·0027	0·0002
4	vor „ „	0·1783		0·0027	
	nach „ „	0·1718	— 0·0065	0·0028	0·0001
5	vor „ „	0·1940		0·0029	
	nach „ „	0·1878	— 0·0062	0·0029	0·0000
6	vor „ „	0·1881		0·0028	
	nach „ „	0·1828	— 0·0053	0·0026	— 0·0002
7	vor „ „	0·1793		0·0027	
	nach „ „	0·1718	— 0·0075	0·0024	— 0·0003
8	vor „ „	0·1636		0·0025	
	nach „ „	0·1527	0·0109	0·0019	— 0·0006
9	vor „ „	0·1262		0·0019	
	nach „ „	0·1401	0·0139	0·0016	— 0·0003
10	vor „ „	0·1066		0·0016	
	nach „ „	0·1556	0·0090	0·0012	— 0·0004

Tabelle 35.

Berechnung zu Tabelle 19.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1526		0·0015	
	nach „ „	0·1552	— 0·0026	0·0019	0·0004
2	vor „ „	0·1670		0·0016	
	nach „ „	0·1649	— 0·0021	0·0020	0·0004

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
3	vor der Elektrolyse	0·1713		0·0017	
	nach „ „	0·1705	— 0·0008	0·0019	0·0002
4	vor „ „	0·1783		0·0018	
	nach „ „	0·1833	0·0050	0·0020	0·0002
5	vor „ „	0·1760		0·0018	
	nach „ „	0·1777	0·0017	0·0018	0·0000
6	vor „ „	0·1894		0·0019	
	nach „ „	0·1928	0·0034	0·0019	0·0000
7	vor „ „	0·1869		0·0019	
	nach „ „	0·1885	0·0016	0·0017	— 0·0002
8	vor „ „	0·1764		0·0018	
	nach „ „	0·1788	0·0024	0·0015	— 0·0003
9	vor „ „	0·1736		0·0017	
	nach „ „	0·1758	0·0022	0·0014	— 0·0003
10	vor „ „	0·1570		0·0016	
	nach „ „	0·1595	0·0025	0·0013	— 0·0003

Tabelle 36.

Berechnung zu Tabelle 20.

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1917		0·0010	
	nach „ „	0·1941	0·0024	0·0013	0·0003
2	vor „ „	0·1977		0·0011	
	nach „ „	0·2054	0·0077	0·0013	0·0002
3	vor „ „	0·2135		0·0012	
	nach „ „	0·2117	— 0·0018	0·0013	0·0001
4	vor „ „	0·2129		0·0012	
	nach „ „	0·2124	— 0·0005	0·0012	0·0000
5	vor „ „	0·2216		0·0012	
	nach „ „	0·2201	— 0·0015	0·0013	0·0001
6	vor „ „	0·2845		0·0016	
	nach „ „	0·2764	— 0·0081	0·0015	— 0·0001
7	vor „ „	0·2509		0·0014	
	nach „ „	0·2499	— 0·0010	0·0012	— 0·0002
8	vor „ „	0·2301		0·0013	
	nach „ „	0·2275	— 0·0026	0·0011	— 0·0002

Nr.		Hg g	Differenz g	Na g	Differenz g
9	vor der Elektrolyse	0·1841		0·0010	
	nach „ „	0·1892	0·0051	0·0009	— 0·0001
10	vor „ „	0·1742		0·0010	
	nach „ „	0·1742	0·0000	0·0008	— 0·0002

Tabelle 37.

Berechnung zu Tabelle 13 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 36·05% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0080	—	0·0155	+
	nach „ „	0·0053	0·0027	0·0157	0·0002
2	vor „ „	0·0097	+	0·0189	+
	nach „ „	0·0102	0·0005	0·0278	0·0089
3	vor „ „	0·0137	+	0·0272	+
	nach „ „	0·0145	0·0008	0·0366	0·0094
4	vor „ „	0·0180	+	0·0350	+
	nach „ „	0·0187	0·0007	0·0443	0·0093
5	vor „ „	0·0164	+	0·0318	+
	nach „ „	0·0171	0·0007	0·0356	0·0040
6	vor „ „	0·0160	+	0·0310	—
	nach „ „	0·0169	0·0009	0·0304	0·0006
7	vor „ „	0·0141	+	0·0273	—
	nach „ „	0·0148	0·0007	0·0238	0·0035
8	vor „ „	0·0139	+	0·0270	—
	nach „ „	0·0148	0·0009	0·0204	0·0066
9	vor „ „	0·0127	+	0·0246	—
	nach „ „	0·0136	0·0009	0·0144	0·0102
10	vor „ „	0·0080	—	0·0155	—
	nach „ „	0·0045	0·0035	0·0038	0·0117

Tabelle 38.

Berechnung zu Tabelle 14 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 3·10% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0050	—	0·1560	—
	nach „ „	0·0042	0·0008	0·1470	0·0090
2	vor „ „	0·0065	—	0·2023	+
	nach „ „	0·0061	0·0004	0·2065	0·0042

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
3	vor der Elektrolyse	0·0080	—	0·2470	+
	nach „ „	0·0077	0·0003	0·2495	0·0025
4	vor „ „	0·0074	—	0·2300	—
	nach „ „	0·0071	0·0003	0·2272	0·0028
5	vor „ „	0·0080	—	0·2480	—
	nach „ „	0·0077	0·0003	0·2419	0·0061
6	vor „ „	0·0101	—	0·3119	—
	nach „ „	0·0091	0·0010	0·2804	0·0315
7	vor „ „	0·0074	+	0·2300	+
	nach „ „	0·0077	0·0003	0·2318	0·0018
8	vor „ „	0·0084	+	0·2606	+
	nach „ „	0·0093	0·0009	0·2649	0·0043
9	vor „ „	0·0074	+	0·2300	+
	nach „ „	0·0082	0·0008	0·2324	0·0024
10	vor „ „	0·0643	+	0·1326	+
	nach „ „	0·0050	0·0007	0·1404	0·0078

Tabelle 39.

Berechnung zu Tabelle 15 der Arbeit von R. KREMAN, A. VOGEL,
F. BAUER und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 2·09% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0036	+	0·1725	—
	nach „ „	0·0044	0·0008	0·1608	0·0117
2	vor „ „	0·0043	+	0·2042	—
	nach „ „	0·0048	0·0005	0·1868	0·0174
3	vor „ „	0·0047	+	0·2245	—
	nach „ „	0·0050	0·0003	0·2116	0·0129
4	vor „ „	0·0048	+	0·2300	—
	nach „ „	0·0052	0·0004	0·2300	0·0000
5	vor „ „	0·0066	+	0·3004	+
	nach „ „	0·0067	0·0001	0·3191	0·0197
6	vor „ „	0·0049	—	0·2303	+
	nach „ „	0·0043	0·0006	0·2385	0·0082
7	vor „ „	0·0041	—	0·1921	+
	nach „ „	0·0036	0·0005	0·2096	0·0175

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
8	vor der Elektrolyse	0·0038	—	0·1819	+
	nach „ „	0·0033	0·0005	0·1953	0·0134
9	vor „ „	0·0023	—	0·1088	—
	nach „ „	0·0018	0·0005	0·1068	0·0020

Tabelle 40.

Berechnung zu Tabelle 16 der Arbeit von R. KREMANN, A. VOGRIN,
F. BAUER und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 1·33% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0018	+	0·1341	+
	nach „ „	0·0022	0·0004	0·1346	0·0005
2	vor „ „	0·0016	+	0·1254	+
	nach „ „	0·0020	0·0004	0·1279	0·0025
3	vor „ „	0·0026	+	0·1982	+
	nach „ „	0·0030	0·0004	0·1987	0·0005
4	vor „ „	0·0031	+	0·2316	+
	nach „ „	0·0032	0·0001	0·2336	0·0020
5	vor „ „	0·0038	—	0·2809	+
	nach „ „	0·0038	0·0000	0·2837	0·0028
6	vor „ „	0·0032	—	0·2369	+
	nach „ „	0·0030	0·0002	0·2382	0·0013
7	vor „ „	0·0027	—	0·2003	—
	nach „ „	0·0024	0·0003	0·1952	0·0051
8	vor „ „	0·0026	—	0·1892	—
	nach „ „	0·0022	0·0004	0·1860	0·0032
9	vor „ „	0·0024	—	0·1750	—
	nach „ „	0·0020	0·0004	0·1736	0·0014

Tabelle 41.

Berechnung zu Tabelle 17 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 1·18% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0021	+	0·1678	+
	nach „ „	0·0023	0·0002	0·1704	0·0026
2	vor „ „	0·0019	+	0·1527	+
	nach „ „	0·0022	0·0003	0·1645	0·0118

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
3	vor der Elektrolyse	0·0024	+	0·1957	+
	nach „ „	0·0027	0·0003	0·2113	0·0156
4	vor „ „	0·0036	+	0·2961	+
	nach „ „	0·0040	0·0004	0·3160	0·0199
5	vor „ „	0·0040	+	0·3251	+
	nach „ „	0·0043	0·0003	0·3518	0·0267
6	vor „ „	0·0044		0·3619	—
	nach „ „	0·0044	0·0000	0·3553	0·0066
7	vor „ „	0·0037	+	0·3042	+
	nach „ „	0·0038	0·0001	0·3230	0·0188
8	vor „ „	0·0033		0·2674	+
	nach „ „	0·0033	0·0000	0·2829	0·0155
9	vor „ „	0·0032	—	0·2662	—
	nach „ „	0·0016	0·0016	0·1437	0·0225
10	vor „ „	0·0022		0·1852	+
	nach „ „	0·0022	0·0000	0·2029	0·0177

Tabelle 42.

Berechnung zu Tabelle 18 der Arbeit von R. KREMAN, F. BAUER,
A. VOGGIN und H. SCHEIBEL. K-Hg mit 0·55% K.

Nr.		K g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0010		0·1868	—
	nach „ „	0·0010	0·0000	0·1478	0·0390
2	vor „ „	0·0012		0·2108	—
	nach „ „	0·0012	0·0000	0·1906	0·0202
3	vor „ „	0·0010	+	0·1776	+
	nach „ „	0·0011	0·0001	0·1897	0·0121
4	vor „ „	0·0009		0·1598	+
	nach „ „	0·0009	0·0000	0·1640	0·0042
5	vor „ „	0·0015		0·2799	—
	nach „ „	0·0015	0·0000	0·2749	0·0050
6	vor „ „	0·0016		0·2853	+
	nach „ „	0·0016	0·0000	0·2910	0·0057
7	vor „ „	0·0011		0·1890	+
	nach „ „	0·0011	0·0000	0·1955	0·0065
8	vor „ „	0·0013	—	0·2247	+
	nach „ „	0·0012	0·0001	0·2374	0·0127
9	vor „ „	0·0009		0·1758	+
	nach „ „	0·0009	0·0000	0·1985	0·0227

Tabelle 43.

Berechnung zu Tabelle 20 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Li-Hg mit 0·58% Li.

Nr.		Li g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0009	—	0·1577	—
	nach „ „	0·0008	0·0001	0·1532	0·0045
2	vor „ „	0·0010	—	0·1718	+
	nach „ „	0·0009	0·0001	0·1748	0·0030
3	vor „ „	0·0012	—	0·2030	+
	nach „ „	0·0011	0·0001	0·2079	0·0049
4	vor „ „	0·0013	—	0·2512	+
	nach „ „	0·0014	0·0001	0·2548	0·0036
5	vor „ „	0·0019	—	0·3351	+
	nach „ „	0·0019	0·0000	0·3383	0·0032
6	vor „ „	0·0014	+	0·2391	+
	nach „ „	0·0015	0·0001	0·2401	0·0010
7	vor „ „	0·0012	+	0·2024	—
	nach „ „	0·0013	0·0001	0·1989	0·0035
8	vor „ „	0·0011	+	0·1889	+
	nach „ „	0·0013	0·0002	0·1929	0·0040
9	vor „ „	0·0010	—	0·1719	—
	nach „ „	0·0010	0·0000	0·1602	0·0117

Tabelle 44.

Berechnung zu Tabelle 19 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Li-Hg mit 0·24% Li.

Nr.		Li g	Differenz g	Hg g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·0005	—	0·2130	—
	nach „ „	0·0002	0·0003	0·0830	0·1300
2	vor „ „	0·0005	—	0·2077	—
	nach „ „	0·0004	0·0001	0·2068	0·0009
3	vor „ „	0·0006	—	0·2222	+
	nach „ „	0·0006	0·0000	0·2418	0·0196
4	vor „ „	0·0007	+	0·2835	+
	nach „ „	0·0008	0·0001	0·3132	0·0297
5	vor „ „	0·0008	+	0·3191	+
	nach „ „	0·0009	0·0001	0·3347	0·0156
6	vor „ „	0·0009	+	0·3564	+
	nach „ „	0·0010	0·0001	0·3854	0·0290

Weitere Versuche über die Elektrolyse von Natriumamalgamen 363

Nr.		Li g	Differenz g	Hg g	Differenz g
7	vor der Elektrolyse	0·0007	+	0·2790	+
	nach „ „	0·0008	0 0001	0·2938	0 0148
8	vor „ „	0·0006		0·2393	+
	nach „ „	0·0006	0·0000	0·2363	0·0070
9	vor „ „	0·0006		0·2013	+
	nach „ „	0·0006	0·0000	0·2166	0·0153

Tabelle 45.

Berechnung zu Tabelle 21 der Arbeit von R. KREMAN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Ba-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·2022		0·0099	
	nach „ „	0·2087	0·0065	0·0087	— 0·0012
2	vor „ „	0·2391		0·0117	
	nach „ „	0·2474	0·0083	0·0110	— 0·0007
3	vor „ „	0·2289		0·0112	
	nach „ „	0·2115	— 0·0174	0·0099	— 0·0013
4	vor „ „	0·2488		0·0121	
	nach „ „	0·2494	0·0006	0·0119	— 0·0002
5	vor „ „	0·2298		0·0112	
	nach „ „	0·2331	0·0033	0·0115	0 0003
6	vor „ „	0·2280		0·0111	
	nach „ „	0·2327	0·0047	0·0114	0·0003
7	vor „ „	0·2198		0·0107	
	nach „ „	0 2208	0·0010	0·0112	0·0005
8	vor „ „	0·2232		0·0108	
	nach „ „	0·2110	— 0·0122	0·0115	0·0007
9	vor „ „	0·1615		0·0079	
	nach „ „	0·1661	0·0046	0·0095	0·0016
10	vor „ „	—	—	—	—
	nach „ „	—	—	—	—

Tabelle 46.

Berechnung zu Tabelle 22 der Arbeit von R. KREMAN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Ba-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·1710		0·0048	
	nach „ „	0·1680	— 0·0030	0·0047	— 0·0001

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
2	vor der Elektrolyse	0·2086		0·0059	
	nach „ „	0·2106	0·0020	0·0058	— 0·0001
3	vor „ „	0·2265		0·0064	
	nach „ „	0·2275	0·0010	0·0064	0·0000
4	vor „ „	0·2259		0·0064	
	nach „ „	0·2260	0·0001	0·0063	— 0·0001
5	vor „ „	0·2376		0·0067	
	nach „ „	0·2338	— 0·0038	0·0065	— 0·0002
6	vor „ „	0·2163		0·0061	
	nach „ „	0·2199	0·0036	0·0061	0·0000
7	vor „ „	0·2272		0·0065	
	nach „ „	0·2288	0·0016	0·0067	0·0002
8	vor „ „	0·2232		0·0064	
	nach „ „	0·2218	— 0·0014	0·0066	0·0002
9	vor „ „	0·2133		0·0061	
	nach „ „	0·2147	0·0014	0·0062	0·0001
10	vor „ „	0·1902		0·0054	
	nach „ „	0·1886	— 0·0016	0·0056	0·0002

Tabelle 47.

Berechnung zu Tabelle 23 der Arbeit von R. KREMAN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Ba-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·2637		0·0061	
	nach „ „	0·2576	— 0·0061	0·0068	+ 0·0007
2	vor „ „	0·2603		0·0060	
	nach „ „	0·2504	— 0·0099	0·0062	0·0002
3	vor „ „	0·2991		0·0069	
	nach „ „	0·3135	0·0144	0·0076	0·0007
4	vor „ „	0·2994		0·0069	
	nach „ „	0·3206	0·0212	0·0076	0·0007
5	vor „ „	0·3393		0·0078	
	nach „ „	0·3493	0·0100	0·0082	0·0004
6	vor „ „	0·3075		0·0070	
	nach „ „	0·3265	0·0190	0·0074	0·0004
7	vor „ „	0·2795		0·0064	
	nach „ „	0·2852	0·0057	0·0064	0·0000

Weitere Versuche über die Elektrolyse von Natriumamalgamen 365

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
8	vor der Elektrolyse	0·2727		0·0063	
	nach „ „	0·2687	— 0·0040	0·0056	— 0·0007
9	vor „ „	0·2717		0·0063	
	nach „ „	0·2306	— 0·0411	0·0047	— 0·0016
10	vor „ „	0·2283		0·0053	
	nach „ „	0·1979	— 0·0304	0·0039	— 0·0014

Tabelle 48.

Berechnung zu Tabelle 24 der Arbeit von R. KREMAN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Ba-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Ba g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·2206		0·0032	
	nach „ „	0·2150	— 0·0056	0·0036	0·0004
2	vor „ „	0·2425		0·0035	
	nach „ „	0·2375	— 0·0050	0·0039	0·0004
3	vor „ „	0·2466		0·0036	
	nach „ „	0·2511	0·0045	0·0039	0·0003
4	vor „ „	0·2692		0·0039	
	nach „ „	0·2748	0·0056	0·0041	0·0002
5	vor „ „	0·2740		0·0040	
	nach „ „	0·2832	0·0092	0·0042	0·0002
6	vor „ „	0·2616		0·0038	
	nach „ „	0·2621	0·0005	0·0037	— 0·0001
7	vor „ „	0·2665		0·0039	
	nach „ „	0·2699	0·0034	0·0037	— 0·0002
8	vor „ „	0·2427		0·0035	
	nach „ „	0·2348	0·0042	0·0032	— 0·0003
9	vor „ „	0·2238		0·0033	
	nach „ „	0·2211	— 0·0027	0·0029	— 0·0004
10	vor „ „	0·2160		0·0031	
	nach „ „	0·2102	— 0·0058	0·0025	— 0·0006

Tabelle 49.

Berechnung zu Tabelle 25 der Arbeit von R. KREMAN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Bi-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	Bi g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·3510		0·0355	
	nach „ „	0·3435	— 0·0075	0·0489	0·0134

Nr.		Hg g	Differenz g	Bi g	Differenz g
2	vor der Elektrolyse	0·2849		0·0288	
	nach " "	0·2737	— 0·0112	0·0381	0·0093
3	vor " "	0·2614		0·0264	
	nach " "	0·2625	0·0011	0·0330	0·0066
4	vor " "	0·2355		0·0238	
	nach " "	0·2227	— 0·0128	0·0265	0·0027
5	vor " "	0·2648		0·0268	
	nach " "	0·2807	0·0159	0·0298	0·0030
6	vor " "	0·3779		0·0382	
	nach " "	0·3783	0·0004	0·0339	— 0·0042
7	vor " "	0·2654		0·0268	
	nach " "	0·2664	0·0010	0·0213	— 0·0055
8	vor " "	0·2589		0·0262	
	nach " "	0·2699	0·0110	0·0204	— 0·0058
9	vor " "	0·2920		0·0295	
	nach " "	0·2872	— 0·0048	0·0209	— 0·0086
10	vor " "	0·3272		0·0331	
	nach " "	0·3340	0·0068	0·0224	— 0·0107

Tabelle 50.

Berechnung zu Tabelle 26 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGGIN und H. SCHEIBEL. Bi-Hg.

Nr.		Hg g	Differenz g	[Bi g	Differenz g
1	vor der Elektrolyse	0·2949		0·0156	
	nach " "	0·2970	0·0021	0·0224	0·0068
2	vor " "	0·2902		0·0153	
	nach " "	0·3052	0·0150	0·0216	0·0063
3	vor " "	0·3189		0·0169	
	nach " "	0·3173	— 0·0016	0·0202	0·0033
4	vor " "	0·3778		0·0200	
	nach " "	0·3784	0·0006	0·0217	0·0017
5	vor " "	0·3792		0·0200	
	nach " "	0·4048	0·0256	0·0207	0·0007
6	vor " "	0·2838		0·0150	
	nach " "	0·2889	0·0051	0·0128	— 0·0022
7	vor " "	0·2847		0·0150	
	nach " "	0·2868	0·0021	0·0104	— 0·0046

	Nr.		Hg g	Differenz g	Bi g	Differenz g
0.0093	8	vor der Elektrolyse	0.2744		0.0145	
		nach „ „	0.2523	— 0.0221	0.0098	— 0.0047
0.0066	9	vor „ „	0.2491		0.0131	
		nach „ „	0.2299	— 0.0192	0.0090	— 0.0041
0.0027	10	vor „ „	0.1875		0.0099	
		nach „ „	0.1780	— 0.0095	0.0067	— 0.0032

Tabelle 51.

Berechnung zu Tabelle 27 der Arbeit von R. KREMANN, F. BAUER,
A. VOGRIN und H. SCHEIBEL. Bi-Hg.

	Nr.		Hg g	Differenz g	Bi g	Differenz g
0.0058	1	vor der Elektrolyse	0.2698		0.0050	
		nach „ „	0.2941	0.0243	0.0069	0.0019
0.0086	2	vor „ „	0.3412		0.0063	
		nach „ „	0.3324	— 0.0088	0.0077	0.0014
0.0107	3	vor „ „	0.3622		0.0066	
		nach „ „	0.3312	— 0.0310	0.0072	0.0006
	4	vor „ „	0.3144		0.0058	
		nach „ „	0.3205	— 0.0061	0.0061	0.0003
	5	vor „ „	0.3285		0.0060	
		nach „ „	0.3255	— 0.0030	0.0064	0.0004
	6	vor „ „	0.3358		0.0062	
		nach „ „	0.3106	— 0.0279	0.0052	— 0.0010
	7	vor „ „	0.2864		0.0053	
		nach „ „	0.2919	0.0055	0.0045	— 0.0008
0.068	8	vor „ „	0.2721		0.0050	
		nach „ „	0.3023	0.0302	0.0048	— 0.0002
0.063	9	vor „ „	0.2397		0.0044	
		nach „ „	0.2392	— 0.0005	0.0029	— 0.0015
0.033	10	vor „ „	0.2029		0.0038	
		nach „ „	0.2239	0.0210	0.0029	— 0.0009

1. Die Versuche mit gleicher Zeit und gleichem Querschnitt bei verschiedener Rohrlänge:

Soweit es die Fehlermöglichkeiten zulassen, ergaben die Versuche der Tabellen 4, 5, 7, 8 und 9, daß, abgesehen von dem Ausfall des Versuches der Tabelle 7 mit 40 cm Rohrlänge, eine Zunahme der von uns definierten relativen Überföhrungszahl mit

steigender Rohrlänge erfolgt, wie Fig. 15 es illustriert. Dies ist auch ganz verständlich, denn mit steigender Rohrlänge nähert man sich immer mehr dem Fall mit dem unveränderten Mittelstück und wird nach der Erreichung dieses Falles bzw. des oben nur angenommenen Zusammenfallens des Mittelstückes mit dem Punkte *P*, der maximale Grenzwert für die Überföhrungszahl, der dem Idealfall der wahren, auf Vorliegen eines Mittelstückes aufgebauten Überföhrungszahl entspricht, erreicht. Die von uns errechneten relativen Überföhrungszahlen können nur zu Vergleichszwecken unter gleichen Bedingungen herangezogen werden.

2. Die Versuche mit einer Rohrlänge von 20 cm bei nahezu gleichem Querschnitt und Natriumgehalt, aber verschiedener Zeitdauer:

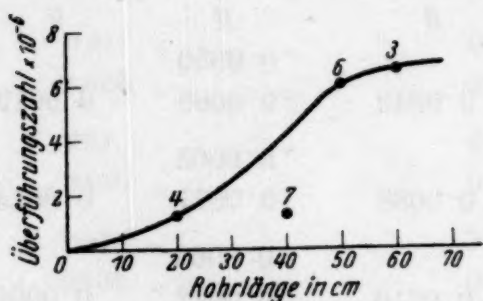


Fig. 15*.

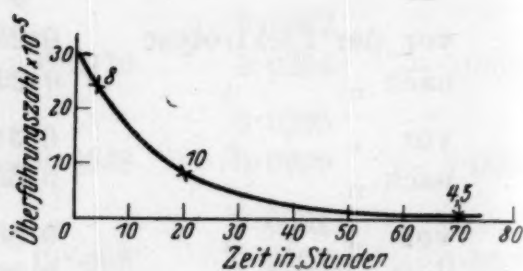


Fig. 16**.

Aus den Versuchen 4, 5, 11 und 12 und der graphischen Darstellung in Fig. 16 ersieht man in Übereinstimmung mit der Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes von der Zeit, daß die von uns definierten relativen Überföhrungszahlen zeitlich abnehmen und die am Anfang der Elektrolyse zur Kathode wandernde Natriummenge größer ist und mit der Zeit um so kleiner wird, je mehr sich der Effekt dem Grenzwert nähert. Natürlich ist dies Bild ein relatives, weil zum Vergleich nur Werte mit relativ kleiner Rohrlänge von 20 cm herangezogen werden konnten, bei der wir vom Idealfall des Mittelstückes noch weit entfernt sind.

Der sich bezüglich der Effekte ergebende Einfluß des Querschnittes ist aus den Werten der von uns definierten Überföhrungszahlen nicht zu ersehen.

Die mit den verdünnten Amalgamen laut unserer Definition gewonnenen relativen Überföhrungszahlen sind in der folgenden Tabelle 53 zusammengestellt.

* In Fig. 15 entsprechen die Ziffern 6 und 3 den Versuchen der Tabellen 8 und 9.

** In Fig. 16 entsprechen die Ziffern 8 und 10 den Versuchen der Tabellen 11 und 12.

Tabelle 52.
Zusammenfassung der Natriumamalgame.

Versuch der Tabelle	Figur	Na %	Länge	Querschnitt	Ampere	Stromdichte	Zeit	Faraday	Effekt	$+\Sigma\Delta$	$-\Sigma\Delta$	Mittlere Äquivalenz- differenz	Überführungs- zahl
13	8	29.45	20	1.04	6.2	6	70	16.2	15.77	0.0073	0.0070	0.00031	1.9×10^{-5}
6	3	33.31	30	1.05	6.3	6	70	—	24.28	—	—	—	—
9	3	35.57	60	1.20	7.2	6	70	31.3	31.50	0.0277	0.0284	0.00122	6.5×10^{-5}
4	3	34.92	20	1.02	6.0	6	70	15.7	21.55	0.0042	0.0042	0.00018	1.2×10^{-5}
5	3	33.98	20	0.95	5.7	6	70	14.9	20.83	0.0064	0.0063	0.00027	1.8×10^{-5}
8	3	32.94	50	0.95	5.7	6	70	14.9	31.59	0.0204	0.0205	0.00089	6.0×10^{-5}
7	3	35.34	40	1.02	6.0	6	70	15.7	30.57	0.0044	0.0042	0.00019	1.2×10^{-5}
11	7	35.30	20	0.95	5.7	6	4	0.85	12.15	0.0056	0.0049	0.00021	2.4×10^{-5}
2	2	35.40	20	2.01	12.0	6	70	31.3	3.68	0.0100	0.0100	0.00043	1.3×10^{-5}
12	7	34.82	20	0.78	4.7	6	20	3.51	20.90	0.0089	0.0044	0.00029	8×10^{-5}
10	3	35.66	80	2.01	12.0	6	22	—	—	—	—	—	—
14	8	44.95	20	0.38	2.3	6	70	6.0	60.32	0.0014	0.0012	0.00005	0.8×10^{-5}
3	2	34.92	20	2.01	12.0	6	70	31.3	13.48	0.0159	0.0160	0.00069	2.2×10^{-5}
15	10	34.62	20	0.13	0.75	6	70	—	26.26	—	—	—	—

Tabelle 53.

Tab. Nr.	Natrium		Überföhrungs- zahl
	Gewichts- prozent	Atom- prozent	
16	2.83	20.22	1.28×10^{-5}
17	2.02	15.23	~ 0
18	1.52	11.89	1.94×10^{-5}
19	0.99	8.02	1.23×10^{-5}
20	0.57	4.76	0.69×10^{-5}
nach Lewis	0.38	3.24	0.29×10^{-5}
Adams u. Lanman	0.066	0.577	0.029×10^{-5}

Verknüpft man diese Werte mit dem vergleichbaren Werte der Tabelle 52 für konzentrierte Natriumamalgame (Versuch der Tab. 12 und Fig. 7), so sieht man aus der graphischen Darstellung

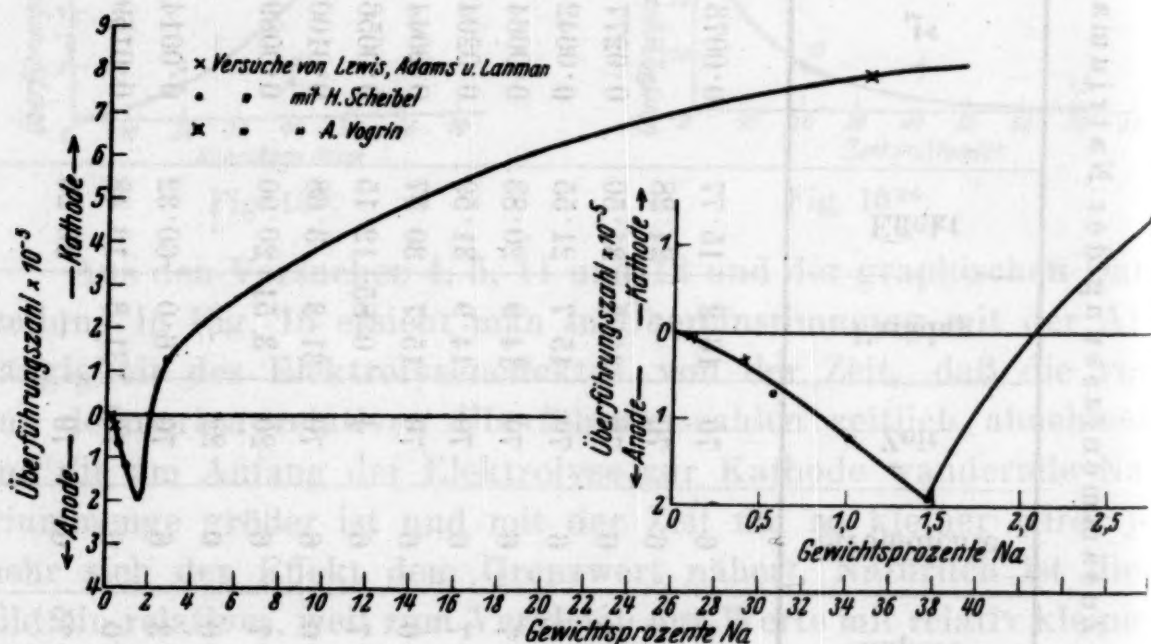


Fig. 17.

in Fig. 17, daß die von uns definierten Überföhrungszahlen nach der Anode zuerst zu-, dann abnehmen, bei 2.1% den Nullwert durchlaufen und dann mit steigendem Natriumgehalt nach Vorzeichenwechsel deutlich zunehmen.

In Fig. 17 sind auch die von G. N. LEWIS, ADAMS und LANMAN⁸ gefundenen Werte der Überföhrungszahlen für Natriumamalgame

⁸ G. N. LEWIS, ADAMS und LANMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1915, S. 2656.

mit 3.24 und 0.577 Atomprozent, d. s. 0.38 und 0.066 Gewichtsprozent Na, aufgenommen, die sich gut ins Gesamtbild einfügen.

Die auf Grund der Versuche von R. SPRINGER und R. FRENA errechneten und in Tabelle 54 wiedergegebenen Überföhrungszahlen können weder mit den obigen Zahlen der Tabelle 52 und 53 noch untereinander verglichen werden, da bei den einzelnen

Tabelle 54.

Natriumamalgam	Überföhrungszahl
28.8% Na Versuch III	52.54×10^{-5}
30.1% Na „ I	24.75×10^{-5}
31.0% Na „ II	16.46×10^{-5}
34.1% Na „ IV	153.00×10^{-5}
34.4% Na „ V	39.62×10^{-5}

Elektrolysen große Unterschiede in bezug auf Rohrlänge, Stromdichte, Zeitdauer usw. vorlagen, während bei unseren Versuchen alle diese Bedingungen konstant gehalten waren, um ihren Einfluß zu kompensieren.

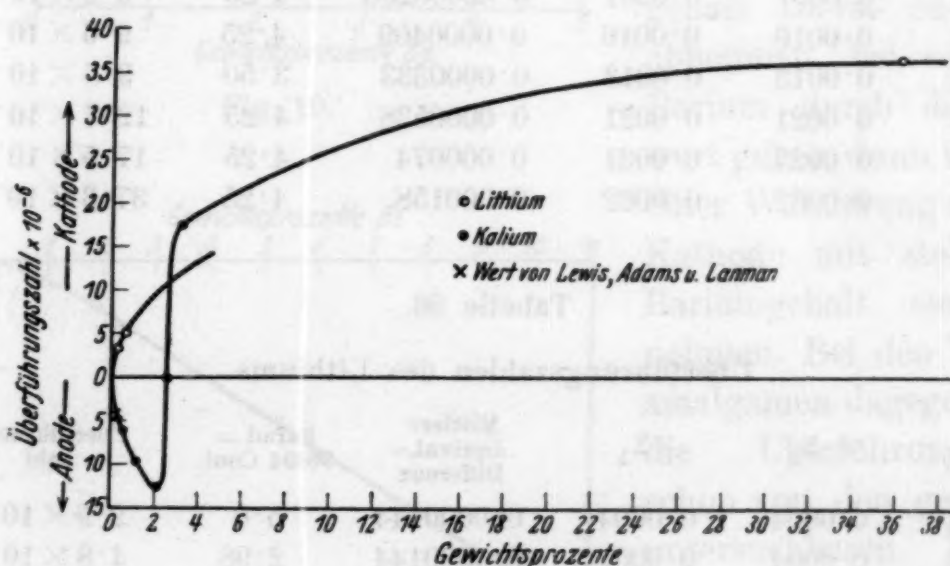


Fig. 18.

Immerhin fällt auf, daß diese Zahlen der Größenordnung nach höher sind als die Zahlen unserer Versuche. In den beiden folgenden Tabellen 55 bzw. 56 sind die berechneten Überföhrungszahlen für die Kalium- bzw. Lithiumamalgame zusammengestellt. Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit dieser Überföhrungszahlen von der Konzentration der Amalgame in Fig. 18,

sieht man, daß die Überföhrungszahlen nach der Anode mit steigender Konzentration des Kaliums in den Amalgamen zunächst zunehmen, von einem Gehalt von 2% K wieder abnehmen, beim Umkehrpunkt mit 2.5% K den Nullwert durchlaufen und mit weiterer steigender Konzentration mit entgegengesetztem Wanderungssinn wieder zunehmen.

In diesen Kurvenverlauf paßt ausgezeichnet die von LEWIS, ADAMS und LANMAN angegebene Überföhrungszahl eines K-Amalgams mit 2.16 Atomprozent = 0.422 Gewichtsprozent vom Wert 3.6×10^{-6} .

Dagegen sind die auf Grund der Versuche von R. SPRINGER und R. FRENA mit einem Kaliumamalgam mit 43.0% K bzw. 44.2% K (Versuch 2 bzw. 1) erhaltenen Überföhrungszahlen 193.8×10^{-5} bzw. 78.67×10^{-5} wieder erheblich höher.

Tabelle 55.

Überföhrungszahlen des Kaliums.

K %	+ Σ_{Δ}	- Σ_{Δ}	mittlere Äquival.- Differenz	Farad = 96494 Coul.	Überföhrungs- zahl
0.55	0.0001	0.0001	0.00000256	4.25	6.0×10^{-6}
1.18	0.0016	0.0016	0.0000409	4.25	9.6×10^{-6}
1.33	0.0013	0.0013	0.0000333	3.50	9.5×10^{-6}
2.09	0.0021	0.0021	0.0000538	4.25	12.7×10^{-6}
3.10	0.0027	0.0031	0.000074	4.25	17.5×10^{-6}
36.05	0.0062	0.0062	0.000158	4.25	37.3×10^{-6}

Tabelle 56.

Überföhrungszahlen des Lithiums.

Li %	+ Σ_{Δ}	- Σ_{Δ}	Mittlere Äquival.- Differenz	Farad = 96494 Coul.	Überföhrungs- zahl
0.24	0.0004	0.0004	0.0000144	5.0	2.9×10^{-6}
0.58	0.0004	0.0004	0.0000144	2.98	4.8×10^{-6}

Bei den Lithiumamalgamen nach Tabelle 56 entspricht die Überföhrungszahl schon von geringen Lithiumkonzentrationen an einer Wanderung zur Kathode und nimmt mit der Konzentration des Lithiumamalgams zu. Die Überföhrungszahlen haben die Größenordnung der bei den Kaliumamalgamen gefundenen Werte.

Die errechneten Überföhrungszahlen der Barium- und Wismutamalgame sind in der folgenden Tabelle 57 wiedergegeben.

Tabelle 57.

Amalgam	Gewichts- procente	Atom- procente	Überführungs- zahl
	Barium bzw. Wismut		
Barium	4·65	6 64	$0·64 \times 10^{-5}$
Amalgam	2·81	4·05	$0·11 \times 10^{-5}$
„	2·27	3·22	$0·49 \times 10^{-5}$
„	1 44	2·09	$0·23 \times 10^{-5}$
Wismut	9·29	8·84	$2·81 \times 10^{-5}$
Amalgan	5·06	4·88	$1·51 \times 10^{-5}$
„	1·87	1·65	$0·36 \times 10^{-5}$

Aus diesen Zahlen, die in den beiden folgenden Fig. 19 bzw. 20 in Abhängigkeit von der Amalgamkonzentration zur

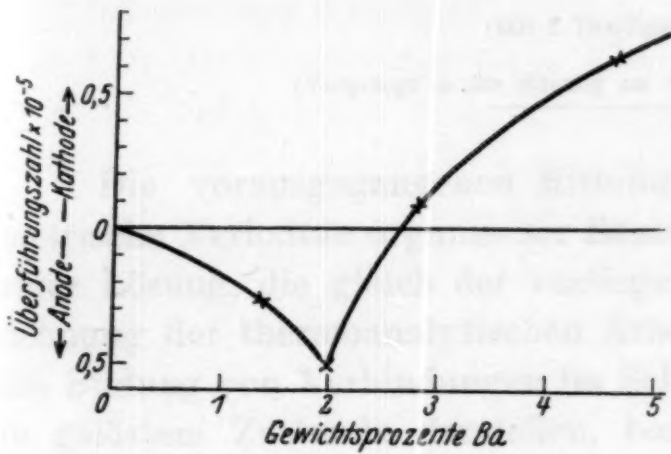


Fig. 19.

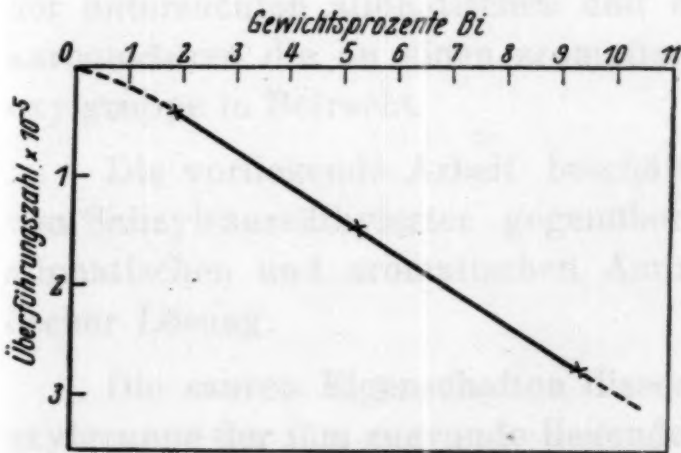


Fig. 20.

graphischen Darstellung gebracht erscheinen, sieht man, daß, entsprechend dem Vorliegen eines Umkehrpunktes bei den Bariumamalgamen die Überführungszahlen im Sinne einer Anodenwanderung mit steigendem Bariumgehalt zuerst zu-, dann abnehmen, bei ca. 2.6 % Barium durch den Nullwert gehen, dann im Sinne einer Wanderung nach der Kathode mit steigendem Bariumgehalt stetig zunehmen. Bei den Wismut-amalgamen dagegen haben die Überführungszahlen schon von den geringsten untersuchbaren Wismutkonzentrationen den Sinn einer Anodenwanderung und steigen mit steigendem Wismutgehalt. Wir

sehen, daß die Zahlenwerte der scheinbaren Überführungszahlen unserer Arbeit für die verschiedensten Metalle unter tunlichst gleichen Bedingungen sich voneinander nicht wesentlich unterscheiden und etwa der gleichen Größenordnung sind.

Dagegen sind die aus den Versuchen von R. SPRINGER und R. FRENA errechneten Überführungszahlen höherer Größenordnung, vermutlich weil sie sich auf relativ kurze Versuchsdauer beziehen, indem die Überführungszahlen in unserer Definition, wie wir oben sahen, mit der Zeitdauer der Elektrolyse kleiner werden, sich dem Wert der wahren Überführungszahl nähern. Solche relativ hohe Überführungszahlen lassen sich demgemäß auch aus den Versuchen von R. SPRINGER und R. FRENA über Zinn-amalgame errechnen. So ergibt sich beispielsweise für ein Zinn-amalgam mit 50.0% Sn (Versuch 1) eine Überführungszahl von 28.92×10^{-5} , für ein solches mit 47.1% Sn - (Versuch 2) einen Wert derselben von 38.08×10^{-5} .



Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen

(V. Mitteilung)

Salizylsäureäthylester und Amine

Von

FRANZ HÖLZL

Nach Versuchen mit PAUL BARON FIRCKS

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1930)

Die vorausgegangenen Mitteilungen¹ über das konduktometrische Verhalten organischer Säuren und Basen in nichtwässriger Lösung, die gleich der vorliegenden Abhandlung eine Ausdehnung der thermoanalytischen Arbeiten von R. KREMANN² über die Bildung von Verbindungen im Schmelzfluß auf deren Existenz in gelöstem Zustande darstellen, beziehen sich vorwiegend auf Stoffe mit sehr schwach ausgeprägtem Säure- und Basencharakter. Als Träger der Säurefunktion kommt außer den Karboxylgruppen der untersuchten aliphatischen und aromatischen Mono- und Dikarbonsäuren die an einen aromatischen Kern gebundene Hydroxylgruppe in Betracht.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten von Salizylsäureäthylester gegenüber von Ammoniak und den aliphatischen und aromatischen Aminen in absolut äthylalkoholischer Lösung.

Die sauren Eigenschaften dieses Esters sind auf die Hydroxylgruppe der ihm zugrunde liegenden *o*-Oxybenzoesäure zurückzuführen. Die Säurefunktion der Karboxylgruppe ist in dieser Verbindung durch Veresterung aufgehoben.

¹ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 119, 559, 755; 50, 1928, S. 767, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 119, 533, 713; 137, 1928, S. 767.

² R. KREMANN, Monatsh. Chem. 46, 1926, S. 193, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1926, S. 193.

Salizylsäureäthylester kann somit als einwertiger Phenol aufgefaßt werden. Sein Verhalten läßt im Vergleiche mit dem des einfachsten Phenols C_6H_5OH , aus dem sich der Ester formal durch Substitution des *o*-Wasserstoffatoms durch die $-COOC_2H_5$ -Gruppe ableitet, den Einfluß der in Orthostellung gebundenen veresterten Karboxylgruppe erkennen. Die Säurefunktion der Hydroxylgruppe wird hiedurch verstärkt.

Anderseits läßt der Vergleich des Esters mit der freien Salizylsäure erkennen, daß in vielen Fällen, in denen sich die *o*-Oxybenzoesäure nur einbasisch verhält, die Hydroxylgruppe an Stelle der veresterten Karboxylgruppe zum Träger der Säurefunktion wird. Salizylsäureäthylester verhält sich in diesen Kombinationen gleichfalls wie eine einbasische Säure.

Der Nachweis von salzartigen Verbindungen des Salizylsäureäthylesters mit den Aminen auf konduktometrischem Wege beruht auf der stärkeren elektrolytischen Dissoziation der entstehenden Salze, die in Lösung somit eine höhere Leitfähigkeit als die sehr schwach sauren und schwach basischen Komponenten in gleicher Konzentration besitzen. Aus diesem Grunde zeigt die Kurve der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von dem molaren Mischungsverhältnis Ester : Amin bei der Zusammensetzung der Verbindung ein Maximum oder auch einen Knickpunkt zweier Gerader (Typ. III).

Da die so aufgezeigten Verbindungen sich von schwachen Säuren und Basen ableiten, erleiden sie in Lösung eine merkliche Solvolyse. Sie stehen in diesem Zustand mit ihren Komponenten im Gleichgewichte. Die Molbruch-Leitfähigkeitskurve erfährt hiedurch eine Verflachung, die zunächst zu einem Verschwinden des Maximums und zu positivem Kurvenverlauf und schließlich wie bei der Kombination von Salizylsäureäthylester mit sehr schwachen Aminen zu additivem Kurvenverlauf führen kann.

Bei positivem Kurvenverlauf kann das Verbindungsverhältnis aus dem Maximum der Abweichung vom additiven Verhalten abgelesen werden. Doch wurde in den vorliegenden Systemen ein derartiger Kurvengang nicht beobachtet, sondern nur entweder Maxima oder additives Verhalten festgestellt.

Ebenso konnte der obenerwähnte Typus III³, in welchem eine Unstetigkeit der Kurve an Stelle des Maximums auf eine

³ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 757, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 715.

Verbindungsbildung hinweist und die für Systeme mehrbasischer Säuren charakteristisch ist, bei den im folgenden angeführten Systemen naturgemäß nicht beobachtet werden.

Als Lösungsmittel diente reiner Äthylalkohol, der nach der Kalktrockenmethode „absolut“ gemacht wurde und dessen Eigenleitfähigkeit $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$ in keinem Falle überstieg.

Die folgende Tabelle bringt die Leitfähigkeitswerte der molekularen Gemische von Salizylsäureäthylester : Amin unter Angabe der Gesamtkonzentration für die Versuchstemperatur $t = 25^\circ \text{C}$ in rez. Ohm. In ihr bedeutet κ die gemessene Leitfähigkeit der alkoholischen Lösung, κ_Σ die für das System aus dem gemessenen Leitfähigkeiten alkoholischer Ester- bzw. Aminlösungen entsprechenden Konzentration additiv errechneten Werte und Δ die Differenz aus $\kappa - \kappa_\Sigma$, also die Abweichung vom additiven Verhalten der Komponenten in bezug auf ihr Leitvermögen. Der Maximalwert Δ ist für das Verbindungsverhältnis kennzeichnend. Er deckt sich in keinem Falle streng mit dem Maximum von κ . Als Ursache hierfür ist die große Verschiedenheit des Leitvermögens der reinen Komponenten in alkoholischer Lösung zu betrachten, denn die Amine leiten häufig den Strom mehr als zehnmal besser

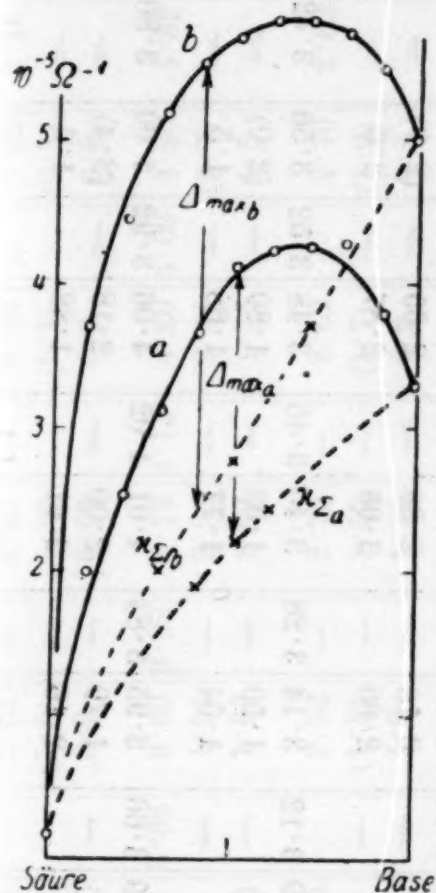


Fig. 1. *a* Salizylester-Äthylendiamin, 0.2 mol. *b* Phenol-Äthylendiamin, 0.2 mol.

als gleich konzentrierte Lösungen des sehr schwach sauren Salizylsäureäthylesters.

Aus der Tabelle I geht hervor, daß die Leitfähigkeit der Gemische der alkoholischen Salizylsäureäthylesterlösungen und der Lösungen von Ammoniak bzw. Diäthylamin, Trimethylamin, Äthylendiamin, Benzylamin bzw. von *p*-Phenylendiamin vom additiven Verhalten stark abweichen und Maxima zeigen. Somit ist in diesen Fällen auf die Bildung chemischer Verbindungen in alkoholischer Lösung zu schließen.

Das Verbindungsverhältnis kann in diesen Systemen nicht aus der Lage des auftretenden Leitfähigkeitsmaximums abgelesen werden, da durch die erhebliche Verschiedenheit des Leit-

Tabelle I.
Salizylsäureäthylester und Amine.

Amine	Molare Konz.	Molarprozent e Ester															Typ	Verbindungen
		100	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30	20	10	0		
Ammoniak . .	$\begin{Bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \Delta \end{Bmatrix}$ 0.20	0.16 0.16 0.00	1.12 — —	1.55 — —	1.84 0.96 0.88	2.01 — —	2.26 (1.1) 1.16	2.23 — —	2.36 1.20 1.16	2.34 — —	2.38 (1.3) 1.1	2.49 — —	2.43 1.49 0.94	2.39 — —	2.22 — —	1.84 1.84 0.00	II	1:1
”	$\begin{Bmatrix} x \\ x_2 \\ \Delta \end{Bmatrix}$ 0.11	0.12 0.12 0.00	0.65 — —	1.00 — —	1.28 (0.8) 0.5	1.39 — —	1.50 0.90 0.60	1.53 — —	1.64 (1.0) 0.64	1.66 — —	1.71 1.12 0.59	1.75 — —	1.80 (1.2) 0.6	1.80 — —	1.69 — —	1.42 1.42 0.00	II	1:1
Äthylamin . .	$\begin{Bmatrix} x \\ x_2 \\ \Delta \end{Bmatrix}$ 0.40	0.30 0.30 0.00	3.21 — —	3.82 — —	4.53 (1.8) 2.7	4.75 — —	4.90 2.10 2.80	5.22 — —	5.46 2.38 3.08	5.52 — —	5.52 2.65 2.87	5.60 — —	5.52 (2.9) 2.6	5.54 — —	5.30 — —	3.50 3.50 0.00	II	1:1
”	$\begin{Bmatrix} x \\ x_2 \\ \Delta \end{Bmatrix}$ 0.20	0.17 0.17 0.00	2.00 — —	2.53 (1.1) 1.4	2.99 (1.3) 1.7	3.12 — —	3.14 1.50 1.64	3.28 — —	3.40 1.63 1.77	3.46 — —	3.48 1.80 1.68	3.52 — —	3.56 (2.0) 1.5	3.42 — —	3.06 — —	2.28 2.28 0.00	II	1:1
Diäthylamin .	$\begin{Bmatrix} x \\ x_2 \\ \Delta \end{Bmatrix}$ 0.20	0.17 0.17 0.00	1.65 — —	2.65 (1.3) 1.3	3.39 (1.6) 1.8	3.66 — —	3.95 1.79 2.16	3.84 — —	4.01 2.00 2.01	4.02 — —	4.06 2.18 1.88	3.92 — —	4.00 (2.4) 1.6	3.80 — —	3.43 — —	2.76 2.76 0.00	II	1:1

Trimethylamin	$\left\{ \begin{array}{l} \kappa \\ \kappa_{\Sigma} \\ \Delta \end{array} \right\}$	0.16	1.18	1.85	2.17	—	2.51	—	2.87	—	3.03	—	3.10	3.16	3.16	2.78	2.78	0.00	II	1:1
		0.16	—	(1.0)	(1.3)	—	(1.6)	—	1.88	—	(2.1)	—	(2.3)	—	—	—	—	—		
		0.00	—	0.8	0.8	—	0.9	—	0.99	—	0.9	—	0.8	—	—	—	0.00	—		
Äthylendiamin	$\left\{ \begin{array}{l} \kappa \\ \kappa_{\Sigma} \\ \Delta \end{array} \right\}$	0.17	2.00	2.54	3.11	3.38	3.60	3.92	4.13	4.15	4.20	4.09	4.20	4.32	4.05	3.31	3.31	0.00	II	1:1
		0.17	—	—	(1.6)	—	1.91	—	2.21	—	2.44	—	(2.7)	—	—	—	—	—		
		0.00	—	—	1.5	—	1.69	—	1.92	—	1.76	—	1.5	—	—	—	0.00	—		
Benzylamin	$\left\{ \begin{array}{l} \kappa \\ \kappa_{\Sigma} \\ \Delta \end{array} \right\}$	0.15	1.35	1.81	2.15	—	2.32	—	2.70	—	2.62	—	2.70	2.82	2.75	2.30	2.30	0.00	II	1:1
		0.15	—	0.9	(1.1)	—	(1.3)	—	1.50	—	(1.7)	—	(1.9)	—	—	—	—	—		
		0.00	—	0.9	1.0	—	1.0	—	1.20	—	0.9	—	0.8	—	—	—	0.00	—		
Anilin	$\left\{ \begin{array}{l} \kappa \\ \kappa_{\Sigma}^2 \\ \Delta \end{array} \right\}$	2.40	2.32	2.11	1.87	—	1.98	—	1.90	—	1.92	—	2.12	2.02	2.12	1.98	1.98	0.00	V	—
		2.40	2.36	2.32	2.28	—	2.23	—	2.19	—	2.15	—	2.10	2.06	2.02	1.98	1.98	0.00		
		0.00	—0.0	—0.2	—0.4	—	—0.2	—	—0.3	—	—0.2	—	0.0	0.0	+0.1	0.00	0.00	—		
o-Phenylendi-amin	$\left\{ \begin{array}{l} \kappa \\ \kappa_{\Sigma}^2 \\ \Delta \end{array} \right\}$	0.10	0.10	0.09	0.11	—	0.11	—	0.14	—	0.12	—	0.12	0.13	0.16	0.15	0.15	0.00	V	—
		0.10	—	0.11	—	—	0.12	—	—	—	0.13	—	—	0.14	—	—	—	—		
		0.00	—	—0.02	—	—	—0.01	—	—	—	—0.01	—	—	—0.01	—	—	0.00	—		
m-Phenylendi-amin	$\left\{ \begin{array}{l} \kappa \\ \kappa_{\Sigma}^2 \\ \Delta \end{array} \right\}$	0.10	0.12	0.12	0.15	—	0.16	—	0.15	—	0.14	—	0.16	0.16	0.20	0.19	0.19	0.00	V	—
		0.10	—	0.12	—	—	0.14	—	0.16	—	0.17	—	—	0.18	—	—	—	—		
		0.00	—	0.0	—	—	0.02	—	—0.01	—	—0.03	—	—	—0.02	—	—	0.00	—		
p-Phenylendi-amin	$\left\{ \begin{array}{l} \kappa \\ \kappa_{\Sigma}^2 \\ \Delta \end{array} \right\}$	0.10	0.16	0.21	0.25	—	0.25	—	0.30	—	0.35	—	0.34	0.36	0.38	0.36	0.36	0.00	II	1:1
		0.10	0.13	0.15	0.18	—	0.20	—	0.23	—	0.26	—	0.29	0.31	0.34	0.36	0.36	0.00		
		0.00	0.03	0.06	0.07	—	0.05	—	0.07	—	0.09	—	0.05	0.05	0.04	0.00	0.00	—		

¹ Alle in der Tabelle angegebenen κ -, κ_{Σ} - und Δ -Werte sind mit $10^5 \Omega$ multipliziert und stellen Näherungswerte dar.

² Zwischen κ_{100} und κ_0 linear interpoliert.

vermögens der basischen Komponente, das relativ groß ist, und der gleich konzentrierten Salizylsäureäthylesterlösung, das sehr gering ist, das Maximum der α -Kurve ins basische Gebiet verschoben wird. Diese Verschiebung verhindert um so mehr die unmittelbare Ablesung des Verbindungsverhältnisses, als die Maxima infolge der Solvolyse sehr abgeflacht und in ihren Werten von jenen der basischen Komponenten häufig nur relativ wenig verschieden sind.

Obwohl das solvolytische Gleichgewicht die Festlegung des Verbindungsverhältnisses auch aus $\Delta = \alpha - \alpha_2^4$ erschwert, liegen die Maximalwerte dieser Differenz doch in den angeführten Systemen dem Molbruch 1 : 1 genügend nahe, daß auf die Existenz der äquimolaren Verbindungen von

Salizylsäureäthylester—Ammoniak,
Salizylsäureäthylester—Diäthylamin,
Salizylsäureäthylester—Trimethylamin,
Salizylsäureäthylester—Äthylendiamin,
Salizylsäureäthylester—Benzylamin und
Salizylsäureäthylester—p-Phenylendiamin

in alkoholischer Lösung geschlossen werden darf.

Hervorzuheben ist das Verhalten der zweiwertigen Amine Äthylendiamin und *p*-Phenylendiamin, die dem sehr schwach sauren Ester gegenüber als einwertige Basen wirken. Ebenso verhalten sich diese Amine gegen Buttersäure⁵, Benzoesäure⁶ u. a. m., während Äthylendiamin mit stärkeren Säuren (Ameisensäure⁷, Salizylsäure⁸ usw.) zweisäurig reagiert. Diese Amine betätigen sonach mit sehr schwachen Säuren nur ein einwertiges Affinitätsfeld. Es bestehen nur basische salzartige Verbindungen, während

⁴ $\Delta = \alpha - \alpha_2 = \alpha - (\alpha_s + \alpha_B) =$ Differenz aus der gemessenen Gesamtleitfähigkeit und der Summe des Leitvermögens der entsprechend konzentrierten Lösung der Säure- und Basenkomponente.

⁵ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 575, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 749.

⁶ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 768, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 720.

⁷ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 563, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 537.

⁸ F. HÖLZL, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 771, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 729.

die Bildung von Neutralsalzen aus zwei Molekülen Monokarbonsäure und einem Molekül Diamin offenbar infolge der geringen Stärke der zweiten Basenvalenz unterbleibt.

Das *o*- und *m*-Phenylendiamin läßt im Gegensatz zum *p*-Derivat auf keine Verbindungsbildung mit Salizylsäureäthylester in alkoholischer Lösung schließen. Ebenso ist zwischen Anilin und dem Ester auf konduktometrischem Wege keine Verbindungsbildung in Lösung nachweisbar, da in allen diesen Fällen streng additives Verhalten vorliegt.

Salizylsäureäthylester ähnelt in seinem Verhalten gegen Amine den zweiwertigen Phenolen, z. B. dem Brenzkatechin. In den zweiwertigen Phenolen wird durch die zweite Hydroxylgruppe der Säurecharakter verstärkt. Gegen Alkylamine verhalten sie sich jedoch wie der Salizylsäureäthylester als *einbasische* Säure. Die zweite Hydroxylgruppe betätigt in diesem Fall sich nicht als selbständige Säurevalenz, sondern wirkt, wie erwähnt, nur negativierend oder die sauren Eigenschaften verstärkend.

Dies zeigt sich in der Gegenüberstellung in der Tabelle 2. Die Verbindungsbildung zwischen einwertigem Phenol und Alkylamin erfolgt im Verhältnis 2 : 1, während sich das zweiwertige

Tabelle 2.

A m i n	Phenol	Brenz- katechin	Salizylsäure- äthylester	Salizyl- säure
Ammoniak	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Diäthylamin	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1 (1 : 2)
Trimethylamin	2 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Äthylendiamin	2 : 1	1 : 1	1 : 1	2 : 1, 1 : 1
Benzylamin	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Anilin	1 : 1	1 : 1	— 0 —	1 : 1
<i>o</i> -Phenylendiamin	— 0 —	— 0 —	— 0 —	1 : 1
<i>m</i> - „	— 0 —	— 0 —	— 0 —	1 : 1
<i>p</i> - „	— 0 —	— 0 —	1 : 1	1 : 1

Die in der Tabelle angeführten Verhältniszahlen geben das Verbindungsverhältnis Säure : Base an. — 0 — bedeutet das Ausbleiben einer nachweisbaren Verbindungsbildung.

Brenzkatechin mit den angeführten Aminen im Verhältnis 1 : 1 vereinigt. Unter den gegebenen Bedingungen sind somit zwei Moleküle Phenol einem Molekül Brenzkatechin äquivalent.

Auch der Salizylsäureäthylester scheint nur äquimolare Verbindungen mit den Aminen zu bilden. Er erweist sich in dieser Eigenschaft dem Brenzkatechin als äquivalent und übertrifft das einwertige Phenol um das Doppelte. Somit verstärkt die veresterte Karboxylgruppe den sauren Charakter eines Phenols. Daß diese Verstärkung aber nicht mit einer entsprechenden Erhöhung des Leitvermögens der esterhaltigen Systeme verbunden ist, läßt auf eine geringe Beweglichkeit des Salizylsäureesterions schließen. Die geringe Beweglichkeit dieses Ions erscheint durch die mit der Einführung der äthylierten Karboxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms hervorgerufene Vergrößerung des Ionenolumens begründet.

Wie die Betrachtung der Systeme Salizylsäure-Amine zeigt, betätigt sich die Hydroxylgruppe neben der unveresterten Karboxylgruppe kaum als selbständige Säurevalenz. Zu dieser Funktion wird sie erst nach Veresterung der Karboxylgruppe befähigt.

Es sei mir hiemit gestattet, dem Institutsvorstand Professor Dr. ROBERT KREMANN für die Förderung der Arbeit durch Überlassung von Raum und Apparatur und für die wertvollen Anregungen aufrichtigst zu danken.

Über die Konstitution des Farbstoffes des Klatschmohns (*Papaver rhoeas*)

Von

LEOPOLD SCHMID und RICHARD HUBER

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1930)

In seinen großangelegten Studien über die Anthozyane, die Farbstoffe vieler Beeren und Blüten, hat WILLSTÄTTER auch eine Mitteilung über die Mohnfarbstoffe gebracht. Diese Farbstoffe wurden als Derivate dreier Grundkörper des Pelargonidins, Zyanidins und des Delphinidins erkannt. In seiner Abhandlung weist WILLSTÄTTER darauf hin, daß die verschiedenen Arten und Varietäten des Mohns eine größere Mannigfaltigkeit hervorbringen als die meisten anderen Pflanzengattungen. Aus Vorversuchen, die dieser Forscher unternommen hat, ging hervor, daß außer rotem Anthozyan, das zyaninähnlich und doch von Zyanin verschieden ist, auch scharlachrote und orangerote Anthozyane vorkommen, die wahrscheinlich der Pelargonidinreihe angehören, sich aber von Pelargonin deutlich unterscheiden. Außer diesen wird noch ein im Zellsaft gelöster rein und intensiv gelber Blütenfarbstoff von Glukosidnatur erwähnt, der den Anthozyanen im wesentlichen analog ist.

In genannter Arbeit beschreibt WILLSTÄTTER ausführlich den Blütenfarbstoff einer Gartenform von *Papaver rhoeas* L. mit gefüllten purpurfarbigen Blüten (Ranunkelmohn fl. pl. „scharlach“), die aus Samen von Haage und Schmidt in Erfurt auf dem Versuchsfeld des Kaiser-Wilhelm-Instituts gezogen worden waren. Diese Sorte erwies sich in ihrem Anthozyan verschieden von dem aus der gemeinen Klatschrose isolierten. Bezüglich des Verhaltens des Farbstoffes der gemeinen Klatschrose gibt WILLSTÄTTER auf Grund seiner Versuche an, daß dieses abweicht von dem Verhalten des aus der Gartenform isolierten Farbstoffes (Verhalten gegen Eisenchlorid-, Soda- und ätzalkalische Lösungen).

In unserer Arbeit soll nun von dem Farbstoff des wilden Klatschmohns die Rede sein. Zur Untersuchung gelangte in der Umgebung von Wien gesammeltes Material. Für die Aufarbeitung

von Pflanzenfarbstoffen läßt sich kein allgemein gültiges Schema aufstellen. Abgesehen davon, daß die Farbstoffe je nach ihrer Gruppenzugehörigkeit eine verschiedene Methodik zu ihrer Reindarstellung erfordern, geht diese Erscheinung bei den Anthozyanen sogar so weit, daß verschiedene Farbstoffe, die sich von ein und demselben Grundkörper ableiten, ein ganz unterschiedliches Verhalten zeigen. Die Art der Isolierung ist natürlich sehr abhängig von der Beschaffenheit der Begleitstoffe. Wie mehrfach von WILLSTÄTTER bewiesen wurde, ist auch darauf zu achten, daß die Pflanzenfarbstoffe meist vergesellschaftet vorkommen, worauf man bei ihrer Reindarstellung Rücksicht nehmen muß. Auch davon macht der von uns untersuchte Mohnfarbstoff keine Ausnahme, denn bei ihm begegnen wir einem Gemisch zweier glukosidischer Komponenten. Es mußte zunächst durch Vorversuche entschieden werden, welcher Weg sich für die Aufarbeitung unseres Pflanzenmaterials als der gangbarste erweisen würde. Diese zeigten nun, daß der Mohnfarbstoff überaus leicht löslich ist. Dasselbe gilt auch für alle seine Salze. Da nun von WILLSTÄTTER das gleiche Verhalten an seinem Mohnfarbstoff beobachtet wurde und er die Gewinnung seines Mekozyanins als ein Beispiel für die Reindarstellung eines außerordentlich leicht löslichen Anthozyans sehr genau ausgearbeitet hat, so konnten wir daher die für das Mekozyanin gegebene Isolierungsvorschrift mit Erfolg auf unser Ausgangsmaterial übertragen.

Die Blüten wurden mit Eisessig extrahiert und der Farbstoff aus dem Extrakt mit chlorwasserstoffhaltigem Äther ausgefällt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte grundsätzlich auf folgende Weise:

1. Aufnehmen der Rohfällung mit Wasser und Versetzen mit absolutem Alkohol. Dadurch konnte eine Menge alkoholunlöslicher Verunreinigungen abgeschieden werden.

2. Fällung des obigen Filtrats mit Äther.

3. Auflösen in Alkohol, wodurch eine Trennung des leichtlöslichen Farbstoffes von dunkleren sowie von mineralischen Substanzen und hochmolekularen Begleitstoffen bewirkt wurde.

4. Behandeln des Farbstoffes mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Alkohols. Dabei zeigte der Farbstoff die Eigenheit, vorerst in Lösung zu gehen, um dann nach einiger Zeit als schwammartige Masse wieder auszufallen.

5. Lösen mit Wasser und fraktioniertes Ausfällen mit viel Eisessig.

Die genaue Beschreibung der Aufarbeitung soll im Versuchsteil gegeben werden. An dieser Stelle sei nur darauf besonders hingewiesen, daß die Eisessigextraktion unbedingt nur an frischen Blüten mit Erfolg vorzunehmen ist. Extraktionsversuche an trockenen Blüten waren erfolglos. Auch darf man die frischen Blumenblätter nicht in Haufen beisammen liegen lassen, da sie sich rasch unter Erwärmung und Dunkelfärbung zersetzen. Die Eisessigextrakte waren tagelang haltbar.

Durch die verschiedene Löslichkeit in Alkohol war es also möglich, aus dem rohen Farbstoff eine leicht- und eine schwerlösliche Komponente abzutrennen. Diese beiden sind schon äußerlich als voneinander verschieden zu erkennen. Der in Alkohol leichtlösliche Farbstoff war rostrot gefärbt und gab mit Natronlauge eine Violettfärbung, mit Eisenchlorid überhaupt keine Farb-reaktion; der in Alkohol schwerlösliche Anteil dagegen ging bei Zugabe von Alkali mit blauer Farbe in Lösung. Die Reindarstellung des alkohollöslichen Glykosides erfolgte, wie oben erwähnt, durch Ausfällen der schwach salzsauren wässerigen Lösung mit viel Eisessig.

Beschreibung des alkohollöslichen Mohnfarbstoffes.

Seine wässrige Lösung gab, mit Natronlauge versetzt, eine rotviolette Färbung, während beim Behandeln mit Eisenchlorid überhaupt keine Reaktion eintrat. In angesäuertem Methylalkohol sowie in Wasser und Säuren beliebiger Konzentration löste sich das Glukosid sehr leicht auf; ebenso in Äthylalkohol. Wurde ihm aber von letzterem nur eine zur gänzlichen Lösung ungenügende Menge zugesetzt, so ging es wohl zum Teil in Lösung, schied sich aber nach einiger Zeit als lappenförmige Masse wieder aus. Behandelt man diese schwammige Masse nun mit trockenem Äther, so nahm sie ein kompakteres Aussehen an. Auch das Pikrat sowie alle seine anderen Salze waren leicht löslich und daher zur weiteren Reinigung des Farbstoffes nicht geeignet. Ließ man eine alkoholische Lösung des Farbstoffes über Nacht im Ätherexsikkator stehen, so fiel der Farbstoff fein kristallinisch aus und bedeckte die Wandungen des Gefäßes mit einer dunkelrot schimmernden Kristallkruste. Auch der aus 0.3%iger Salzsäure mit Eis-

essig gewonnene Farbstoff besaß eine ähnliche Farbe. Der Farbstoff zeigte je nach der Art der Ausfällung eine hell- bis dunkelrote Farbe. Zum Beispiel war der aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällte Farbstoff hellrot, der langsam im Ätherexsikkator durch Ätherdampf abgeschiedene dagegen dunkelrot gefärbt. Das aus der Eisessigmutterlauge mit Äther abgeschiedene Produkt fiel amorph aus seiner Lösung. Der exsikkatortrockene Farbstoff war nicht mehr feuchtigkeitsempfindlich, hingegen aber war bei der Filtration der Eisessigfällung darauf zu achten, daß nach Abfluß der Mutterlauge der anhaftende Eisessig mit absolutem Äther ausgewaschen wurde, da sonst ein Zerfließen der Substanz zu befürchten war. Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmaßnahme konnte man sich aber so helfen, daß man die verschmierten Partien mit Eisessig, anrieb, wobei sie wieder in eine feste Form übergingen. Im Hochvakuum, über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet, verlor der Farbstoff 7.68% H₂O seines Gewichtes und war äußerst hygroskopisch. Die Analysen wurden mit einer durch häufiges Umkristallisieren aus Wasser und Eisessig gewonnenen Substanz nach Hochvakuumtrocknung ausgeführt. Sie ergaben folgende Werte:

Ber. für C₂₇H₃₁O₁₆Cl: C 50.10, H 4.83, Cl 5.48%.

Gef.: C 50.73, H 4.53, Cl 4.40%.

Methoxyl-, Oxymethylengruppen und Stickstoff waren im Farbstoff nicht nachzuweisen. Bei der Auswertung der analytischen Daten war gerade bei diesem Mohnfarbstoff größte Vorsicht am Platze, da das Analysenmaterial als enorm hygroskopische Substanz Hochvakuumtrocknung erforderte. Nun ging aber bei der Trocknung dieses kristallwasserhaltigen Produktes im Hochvakuum gleichzeitig wenig Chlorwasserstoff verloren, so daß für Kohlenstoff zu hohe und für Halogen zu niedrige Werte gefunden wurden. Wir konnten daher aus unseren Analysenbefunden am Glukosid für dieses keine sichere Bruttoformel aufstellen. Das war aber für den weiteren Gang der Arbeit kein Hindernis, weil ja aus den späteren Analysen des zuckerfreien Farbstoffes sowie des abgespaltenen Zuckers die Formel des Glukosids rekonstruierbar war. Übrigens ließ auch die Analyse des Glukosides auf das Vorliegen eines Anthozyansalzes schließen.

Glukosidspaltung.

Diese wurde in Anlehnung an die Glukosidspaltung bei Anthozyanen durch kurzes, nur wenige Minuten dauerndes Auf-

kochen mit Salzsäure ausgeführt. Der Vorgang der Spaltung ist leicht zu erkennen, da das Aglukon nach Maßgabe seiner Bildung aus der Lösung ausfiel; war es doch in Salzsäure dieser Konzentration so schwer löslich, daß es sich nahezu quantitativ ausschied. Die in der Mutterlauge gelöst bleibenden Spuren konnte man daher ruhig vernachlässigen.

Außer dieser in der Hitze durchgeführten Glukosidspaltung wurde eine zweite in der Kälte vorgenommen. Der Farbstoff wurde in konzentrierter Salzsäure über Nacht stehen gelassen und hierauf auf eine Konzentration von 12% verdünnt; hiebei fiel das Aglukon als Chlorhydrat aus.

Zuckernachweis.

Dieser erfolgte auf dreifache Weise:

1. Nach BERTRAND. Zu diesem Zwecke wurde mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, das Hydrolysat mit Lauge alkalisch gemacht und mit Fehlingscher Lösung in der Hitze versetzt. Das abgeschiedene Kupferoxydul aber wurde am folgenden Tag gravimetrisch bestimmt.

Der gefundene Wert ließ auf das Vorhandensein von zwei Zuckerresten im Molekül schließen.

2. Durch Vergärung. Wir hydrolysierten ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure und neutralisierten mit Bariumkarbonat. Hierauf wurde eingedampft, der Rückstand mehrfach mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol entfernt und der verbleibende Zucker in Wasser gelöst. Diese Zuckerlösung wurde hierauf im Lohnsteinschen Apparat vergoren.

Auch dabei wies die bei der Gärung entstandene Kohlensäure deutlich auf die Existenz von zwei Zuckerresten hin.

3. Durch Osazonbildung. Die Hydrolysenflüssigkeit der salzsauren Glukosidspaltung wurde im Vakuum eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und mit einem Überschuß an Natriumazetat und Phenylhydrazin versetzt. Nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad schied sich das noch unreine Osazon ab, das durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol und durch Waschen mit Azeton endlich ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 210° ergab. Ein Mischschmelzpunkt mit Glukosazon ergab keine Depression.

Untersuchung des Aglukons.

Das Aglukon, das nach vorhergegangener Hydrolyse mehrmals aus einer Mischung von Alkohol und 2 *n*-Salzsäure umkristallisiert worden war, besaß ebenfalls eine dunkelrote Farbe und eine tonnenförmig zersplitterte Kristallstruktur. In Wasser und Salzsäure von 5—20% war es schwer löslich, ferner in Essigester und Jodwasserstoffsäure, in Methyl- und Äthylalkohol. In konzentrierten Säuren und in 0.1—1%iger Salzsäure hingegen leicht löslich.

Die rote Farbe der sauren Lösung schlug mit Alkali in Blau um. Mit Eisenchlorid gab die Farbstofflösung einen blauvioletten Farbumschlag, der bald verschwand und einer olivgrünen Färbung Platz machte.

Das Aglukon verlor im Exsikkator 5.44% seines Gewichtes, im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd keine weitere Abnahme. Zur Analyse verwendeten wir ein im Hochvakuum bei 70—80° getrocknetes Produkt, das sehr hygroskopisch war.

Gef.:	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl$	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$
C 56.45	55.82	—
H 3.39	3.44	—
Cl 9.86	—	10.15
H ₂ O 5.44	—	5.29

Analyse und Farbreaktion sprachen sehr für Zyanidin. Den endgültigen Beweis dafür konnten wir durch den im folgenden besprochenen Abbau erbringen.

Kalischmelze.

Unser bisheriges Studium am Mohnfarbstoff ließ keinen Zweifel mehr darüber, daß wir es mit einem Anthozyan zu tun haben. Die rote Färbung in saurer, die blaue in alkalischer Lösung sprachen sehr für das Vorliegen von Zyanidin. Es war daher zur Konstitutionsermittlung dieser Verbindung der bei Anthozyanen so erfolgreich durchgeführte alkalische Abbau für uns der gegebene Weg. Die mit kleinen Mengen durchgeführten Vorversuche ließen nach der Kalischmelze kristallinisch faßbare Abbauprodukte erkennen. Insgesamt wurden drei Schmelzen in Chargen von je 0.5 g ausgeführt. Die ersten zwei unter energischen Bedingungen ausgeführten ergaben einen sauren Bestandteil neben wenig eines phenolischen Anteiles. Die dritte Schmelze

wurde unter schonenderen Bedingungen durchgeführt und ergab neben der Säure eine bessere Ausbeute an Phenol.

Die Aufarbeitung der Schmelzen erfolgte durch Ansäuern und erschöpfende Ätherextraktion. Nach Entfernung des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert sublimiert, wobei eine Fraktion zwischen 130—150° und eine zweite von 180° an überging. Die niedrigere Fraktion wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol und neuerliches Sublimieren rein dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 198—199°. Mit Bleiazetat gab die Verbindung eine weiße Fällung, mit Eisenchlorid eine charakteristische Grünfärbung. In Benzol war sie schwer, in Wasser und Äther leicht löslich. Die Analyse ließ auf eine Dioxybenzoesäure schließen. Da die oben geschilderten Reaktionen sowie der Schmelzpunkt sehr für Protokatechusäure sprachen, so wurde mit einer synthetischen Protokatechusäure der Mischschmelzpunkt ausgeführt, der keine Depression ergab.

Das zweite bei 180° sublimierte Produkt wurde in Äther aufgenommen und zur vollständigen Abtrennung der Säure mit wässriger Bikarbonatlösung mehrfach ausgeschüttelt. Nach neuerlichem Sublimieren und Umkristallisieren aus Wasser konnte das Produkt mit seinem Schmelzpunkt von 218° sowie auf Grund der mit ihm durchgeführten Analyse leicht als Phlorogluzin identifiziert werden. Ein mit Phlorogluzin anderer Herkunft vorgenommener Mischschmelzpunkt gab ebenfalls den Wert von 218°.

In Zusammenfassung unserer Versuchsergebnisse können wir sagen, daß der Farbstoff des wilden Klatschmohns ein Gemisch zweier Glukoside ist. Die Trennung dieser beiden gelang auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in Alkohol. Das in diesem Lösungsmittel leicht lösliche Glukosid konnte als ein Anthozyanidin erwiesen werden, das mit zwei Hexoseresten glukosidisch verknüpft ist. Die Anwesenheit der zwei Hexosen wurde nach der Methode von BERTRAND und durch Gärversuche bestätigt. Die Farbstoffkomponente wurde auf Grund ihrer Farbreaktion sowie durch den alkalischen Abbau, der zur Protokatechusäure und Phlorogluzin führte, als Zyanidin erkannt.

Experimenteller Teil.

4 kg Mohnblüten wurden von Stengeln und Staubgefäßen befreit, hierauf in einem großen Filtrierstutzen mit 7 l Eisessig

überschichtet und 60 Stunden stehen gelassen. Dann wurde mit Hilfe einer Filterpresse der Eisessigauszug möglichst vollständig von der Blütenmasse getrennt. Das Filtrat wurde nun nach Zusatz von 70 cm^3 10%iger methylalkoholischer Salzsäure mit 14 l Äther gefällt. Der schwer filtrierbare und noch sehr unreine Niederschlag wurde durch Lösen in 250 cm^3 Wasser und Fällern mit absolutem Alkohol von den verunreinigenden Zuckern und alkoholunlöslichen Bestandteilen befreit. Der schleimige Rückstand enthielt außer den oben genannten Verunreinigungen auch etwas von dem dunkleren Farbstoffe. Wir wuschen nun mehrmals mit angesäuertem Alkohol, 423 cm^3 , nach. Die Waschflüssigkeit enthielt neben geringen Mengen des lichterem in der Hauptsache den dunkleren Farbstoff. Diese Waschflüssigkeit arbeiteten wir von der Hauptmenge getrennt auf. Das Filtrat der Alkohol-fällung — Hauptmenge — versetzten wir jetzt mit 250 cm^3 10%iger alkoholischer Salzsäure und fällten durch Zugabe des dreifachen Volumens an Äther den gesamten Farbstoff als ein sirupöses Gemisch aus. In der Folge zogen wir diesen Syrup zweimal mit je 884 cm^3 absoluten Alkohols aus, der 3%ige Salzsäure enthielt. Im Verlaufe dieser Operation erhärtete der Rückstand zu einer bröckeligen Masse. Der alkoholische Extrakt enthielt nun den roten Farbstoff, während der dunklere Farbstoff als alkoholunlöslicher Anteil zurückblieb.

Der rote Farbstoff aus den vereinigten zwei alkoholischen Auszügen wurde nun mittels der dreifachen Menge Äther neuerdings niedergeschlagen. Zu der noch feuchten Fällung fügten wir jetzt 500 cm^3 3%iger alkoholischer Salzsäure zu und ließen das Gemisch 3—4 Tage stehen. Der Farbstoff ging zum Teil in Lösung und fiel nach einiger Zeit in Form einer schwammigen Masse wieder aus.

Nun wurde von der Mutterlauge abgegossen und unser Farbstoff in 77 cm^3 0.3%iger wässriger Salzsäure gelöst und mit 1078 cm^3 Eisessig fraktioniert gefällt. Der allmählich über Nacht entstandene Niederschlag war dunkel gefärbt und erfüllte die Flüssigkeit in Gestalt feiner Flocken, die sich bei längerem Stehen zusammenballten und leichter filtrierbar wurden.

Die auf gehärtetem Filter abgesaugte Fällung wuschen wir mit Eisessig und hierauf mit absolutem Äther, um ein Zerfließen der in diesem Zustande noch feuchtigkeitsempfindlichen Substanz zu vermeiden.

Die aus der Mutterlauge durch Äther gewonnenen, weniger reinen Partien wurden zur weiteren Reinigung in 3%iger alkoholischer Salzsäure gelöst und über Nacht im Ätherexsikkator niedergeschlagen. Dieser Niederschlag wurde jetzt zweimal aus 0.1%iger wässriger Salzsäure mit Eisessig umgefällt.

Diese gereinigten Eisessigmutterlaugenprodukte zusammen mit der ersten Eisessigfällung ergaben eine Ausbeute von 7.82 g exsikkatortrockener Substanz.

Ein Teil davon wurde noch viermal aus 0.1%iger wässriger Salzsäure und viel Eisessig umgefällt, im Hochvakuum bei 90° getrocknet und so zur Analyse gebracht.

4.906 mg Substanz gaben 9.125 mg CO₂ und 1.985 mg H₂O

0.1005 g " " 0.0178 AgCl.

Ber. für C₂₇H₃₁O₁₆Cl: C 50.10, H 4.83, Cl 5.48%.

Gef.: C 50.73, H 4.53, Cl 4.40%.

An dieser Stelle sei noch kurz erwähnt, daß der alkohol-unlösliche Farbstoff in hohem Grade durch mineralische Beimengungen verunreinigt war. Über diese zweite Farbstoffkomponente soll in einer späteren Arbeit Mitteilung gemacht werden.

Glukosidspaltung.

Zur Hydrolyse des Glukosides wurden 0.5 g in 20 cm³ 20%iger Salzsäure gelöst und 2½ Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Aglukon nahezu quantitativ aus.

Die Hauptmenge aber wurde in der Kälte hydrolysiert. Zu diesem Zweck lösten wir 1 g Substanz in 6.5 cm³ konzentrierter Salzsäure und ließen über Nacht stehen. Dann wurde mit Wasser auf eine Salzsäurekonzentration von 12% verdünnt und filtriert. Der Niederschlag wurde mit Eisessig angerieben und neuerlich filtriert.

Das Aglukon wurde weiterhin aus Alkohol und der doppelten Menge 2 n-Salzsäure umkristallisiert, in dem je 1 g Substanz in 100 cm³ siedendem Alkohol gelöst und nach Filtration mit 200 cm³ 2 n-Salzsäure versetzt wurde.

Bestimmung des Zuckers.

1. Nach BERTRAND. 0.1323 g Glukosid wurden in 10 cm³ 4%iger Schwefelsäure 2 Stunden lang unter Rückflußkühlung hydrolysiert und das alkalisch gemachte Filtrat mit 40 cm³ Feh-

lingscher Lösung versetzt und während 3 Minuten zu schwachem Sieden erhitzt. Das Kupferoxydul, welches wir über Nacht absetzen ließen, wurde gravimetrisch bestimmt. Es wurden 0.1063 g Kupferoxydul entsprechend 42.56% Zucker gefunden. Ein zweiter Versuch ergab folgende Werte:

0.1602 g Glukosid gaben 0.1093 g Kupferoxydul, das sind 43.05% Zucker.
Ber. für 2 C₆H₁₂O₆: 55.70%.

2. Durch Vergärung. Auch hierfür wurde das Glukosid mit 4%iger Schwefelsäure hydrolysiert, das Filtrat mit Bariumkarbonat neutralisiert, zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des Alkohols nahmen wir den Zucker mit Wasser auf, füllten die Lösung in einen 10 cm³ fassenden Meßkolben und fügten bis zur Marke Wasser zu. Hierauf wurde 1 cm³ dieser Zuckerlösung herauspipettiert und im Lohnsteinschen Apparat mit gewöhnlicher Bäckerhefe vergoren.

0.2172 g Glukosid lieferten 0.1170 g Zucker, das sind 53.87%.
0.2172 g „ „ 0.1162 g „ „ „ 53.50%.
Ber. für 2 C₆H₁₂O₆: 55.7%.

Während der Dauer der Vergärung wurde die Temperatur auf 38° gehalten.

Das fünfmal aus Alkohol-Salzsäure umkristallisierte Aglukon verlor im Exsikkator 5.44% seines Gewichtes, im Hochvakuum, über Phosphorpentoxyd bei 97° getrocknet, keine Änderung seines Gewichtes.

Gef.:	Ber. für C ₁₅ H ₁₁ O ₆ Cl	Ber. für C ₁₅ H ₁₁ O ₆ Cl.H ₂ O
C 56.45	55.82	—
H 3.39	3.44	—
Cl 9.86	—	10.15
H ₂ O 5.44	—	5.29

Kalischmelzen.

0.5 g hydrolysierter Farbstoff wurden in eine auf 100° vorgewärmte Lösung von 8 g Ätzkali in 3 cm³ Wasser eingetragen und im Wasserstoffstrom rasch auf 220° erhitzt und durch 3 Minuten

auf dieser Temperatur gehalten. Bei zirka 200° tritt lebhaftes Aufschäumen und Entfärbung der Masse ein. Die Schmelze wurde rasch abgekühlt und dann mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion angesäuert. Die angesäuerte Lösung wurde nun mit Äther gründlich ausgeschüttelt und weiterhin im Extraktionsapparat tagelang mit Äther behandelt. Nach Entfernung des Äthers sublimierten wir den Rückstand im Vakuum. Ein weißes kristallinisch aussehendes Produkt ging von 130—150° über. Bei 180° trat ein zweites Sublimat, allerdings in ganz untergeordneter Menge, auf.

Den bis 150° übergehenden Körper lösten wir mit Äther aus dem Sublimationsröhrchen heraus. Er war in Wasser leicht, in siedendem Benzol aber schwer löslich. Mit Bleiazetat gab er eine weiße Fällung und mit Eisenchlorid eine charakteristische Grünfärbung. Diese Eigenschaften, sein Schmelzpunkt von 198 bis 199° sowie seine Analysenwerte

3.670 mg Substanz gaben 6.527 mg CO₂, 1.590 mg H₂O.

Ber. für C₇H₆O₄: C 48.80, H 4.70 %.

Gef.: C 48.51, H 4.85 %.

wiesen auf Protokatechusäure. Ein Mischschmelzpunkt mit dieser Säure von der Firma „Merck“ ergab tatsächlich keine Schmelzpunktserniedrigung.

Eine zweite Kalischmelze wurde mit 70%iger Kalilauge ausgeführt. Diese gab uns eine bessere Ausbeute an Phenol. 0.5 g wurden in auf 100° angewärmte 70%ige Kalilauge eingetragen und bei einer Temperatur von 180° abgebaut. Die Dauer des Versuches betrug 8 Minuten. Die im Extraktionsapparat möglichst vollständig ausgezogenen Spaltprodukte wurden nach vorhergehendem Abdestillieren des Äthers ebenfalls fraktioniert sublimiert. Es traten wieder zwei Fraktionen auf; diesmal aber erzielten wir eine bessere Ausbeute an phenolischem Anteil. Das Phenol lösten wir mit Äther aus dem Sublimationsrohr und schüttelten die ätherische Lösung mit wenigen Kubikzentimetern einer gesättigten Natriumbikarbonatlösung aus. Die Braunfärbung der Bikarbonatlösung zeigte das spurenweise Vorhandensein von sauren Spaltprodukten an. Nun wurde der Äther abermals abgedampft und neuerlich sublimiert. Endlich wurde es zur vollständigen Reinigung noch aus Wasser umkristallisiert. Es schmolz bei 218°.

Eisenchloridreaktion, Schmelzpunkt und Kristallform ließen den Schluß zu, daß Phlorogluzin die phenolische Komponente bilde. Ein Mischschmelzpunkt mit präparativ hergestelltem Phlorogluzin wies keine Depression auf.

3.510 mg Substanz gaben 5.743 mg CO_2 , 2.173 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 44.42, H 6.22%.

Gef.: 44.62, 6.32%.

Über das Ononin I

Zur Kenntnis des „Ononetins“

Von

FRITZ WESSELY und FRANZ LECHNER

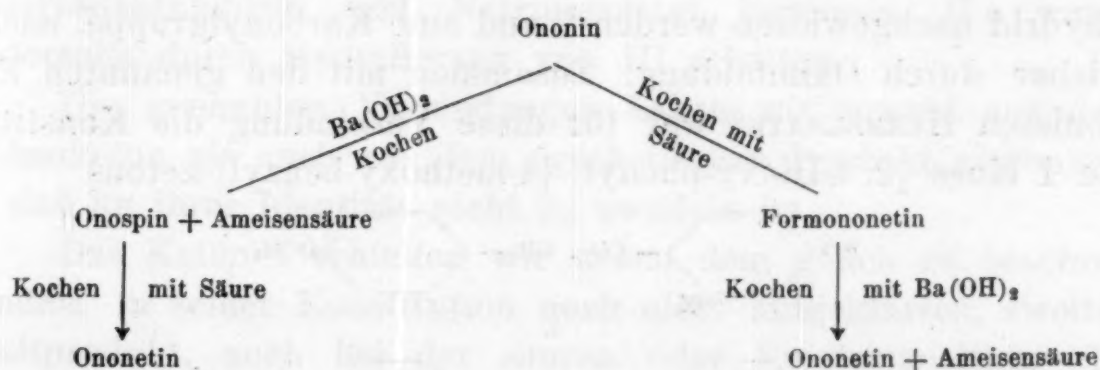
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1930)

Aus der Wurzel von *Ononis spinosa* (Hauhechel) hat HLASIWETZ neben anderen Verbindungen einen Stoff isoliert, den er Ononin benannte und der nach seinen Angaben ein Glukosid darstellen soll¹.

HEMMELMAYR² hat dieses Naturprodukt näher untersucht, doch ist auch er zu keiner endgültigen Aufklärung der Konstitution vorgedrungen, weder für das Ononin noch für eines seiner Spaltprodukte.

Das nachstehende Schema gibt die grundlegenden Umsetzungen an, die von den genannten Autoren durchgeführt wurden, nebst den von ihnen beschriebenen Spaltprodukten.



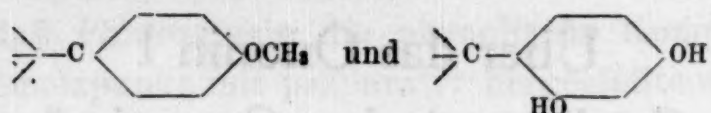
Im Detail werden wir auf diese Ergebnisse erst eingehen, wenn unsere Untersuchungen eine klare Stellungnahme dazu erlauben werden.

Wir mußten uns zunächst die Aufgabe stellen, das einfachste Spaltprodukt, das sogenannte *Ononetin*, aufzuklären.

¹ J. prakt. Chem. 65, 1855, S. 419.

² Monatsh. Chem. 23, 1902, S. 133; 24, 1903, S. 132, 25, 1904, S. 555, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien 111, 1902, S. 133; 112, 1903, S. 132; 113, 1904, S. 555.

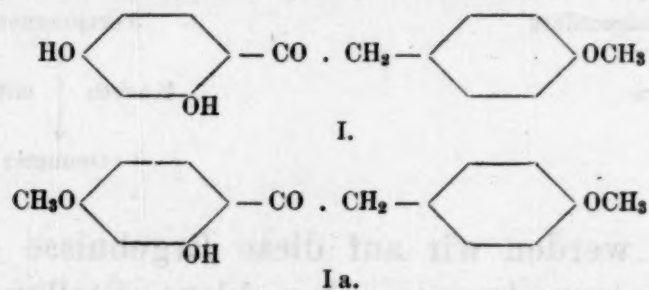
HEMMELMAYR hat in diesem die Reste



durch die Bildung von Anissäure bei der Oxydation mit KMnO_4 und der β -Resorzylsäure bei der Kalischmelze nachgewiesen.

Wir haben diesen Befund auf anderem Wege voll bestätigt, nur sind wir zur begründeten Überzeugung gekommen, daß das „Ononetin“, wie es durch Alkalibehandlung aus Formononetin und durch Säurespaltung aus Onospin entsteht, kein einheitlicher Stoff ist, sondern ein Gemisch von zumindest zwei verschiedenen, nicht isomeren Stoffen darstellt. Den einen Bestandteil des „Ononetins“ haben wir rein dargestellt und seine Konstitution eindeutig bestimmt.

Behandelt man das Formononetin mit 10%iger Natronlauge bis zur völligen Lösung am Wasserbad, was nur sehr kurze Zeit, ca. 5 Minuten, in Anspruch nimmt, so läßt sich das mit Säuren ausgefällte Produkt, ähnlich wie es schon HEMMELMAYR beobachtet hat, mit heißem Wasser in Fraktionen zerlegen, von welchen wir die am schwersten lösliche Substanz vom F. P. 158° als einheitliche Verbindung der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ charakterisiert haben. Sie enthält eine Methoxylgruppe, freie Hydroxyle, die durch schonende Azetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid nachgewiesen werden³, und eine Carbonylgruppe, nachweisbar durch Oximbildung. Zusammen mit den genannten Ergebnissen HEMMELMAYRS war für diese Verbindung die Konstitution I eines [2,4-Dioxy-phenyl]-[4-methoxy-benzyl]-ketons

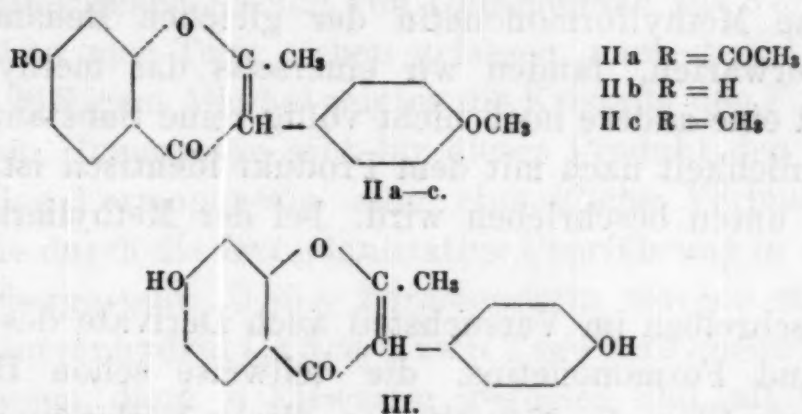


wahrscheinlich.

Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch die Synthese dieser Verbindung aus Resorzin und *p*-Methoxy-benzylcyanid nach HOESCH bewiesen. Die Gegenwart dieser Verbindung im „Ononetin“ bedingt einige Reaktionen, die schon von HEMMELMAYR beschrieben, aber nicht gedeutet werden konnten.

³ Auf diesen Versuch kommen wir in anderem Zusammenhang in einer späteren Arbeit zu sprechen.

Behandelt man das Keton I mit Natriumazetat und Essigsäureanhydrid unter energischen Bedingungen, so bildet sich eine Verbindung der Formel $C_{19}H_{16}O_5$ vom F. P. 194—195°; es muß ihr die Konstitution II a eines 7-Azetoxy-4'-methoxy-2-methyl-isoflavons zukommen, dessen Entstehung aus I unter den genannten Bedingungen möglich⁴ ist. Durch Abspaltung der Azetylgruppe mit verdünnter Säure wurde das Isoflavon der Konstitution II b, durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure die Verbindung III erhalten.



Ferner entsteht bei der Methylierung des Ketons I mit Diazomethan ein Methyläther I a⁵. Daß die zur Karbonylgruppe orthoständige OH-Gruppe nicht methyliert ist, wird durch die Überführbarkeit von I a in II c durch energische Azetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat bewiesen. II c wurde andererseits durch Methylierung von III erhalten.

Die genannten Verbindungen haben wir sowohl aus dem Abbauketon als auch aus dem synthetischen Produkt gewonnen, so daß an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Das Keton I erhielten wir neben dem gleich zu beschreibenden, in seiner Konstitution noch nicht aufgeklärten, zweiten Spaltprodukt, auch bei der sauren oder Emulsinspaltung des Onospins.

Über die Natur dieses zweiten Spaltstückes, wir nennen es kurz X, aus Formononetin und aus Onospin können wir noch keine endgültige Aussage machen. Die Trennung von dem Keton ist äußerst schwierig und verlustreich, und das uns bisher zur Verfügung gestandene Formononetin war nicht ausreichend. Wir danken an dieser Stelle Herrn Prof. HEMMELMAYR für die Über-

⁴ W. BAKER und R. ROBINSON, Journ. chem. Soc. London 1929, S. 152.

⁵ Dieser kommt, wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen, in 2 Formen von verschiedenem F. P. vor.

lassung einer kleinen Menge von diesem und anderen Präparaten. Wir möchten betonen, daß auch ein Ononetin HEMMELMAYRS sich durch unser Reinigungsverfahren in das Keton I und das zweite, unbekannte Spaltstück zerlegen ließ.

Die weitere Untersuchung dieser Substanz ist im Gange. Jedenfalls ist es sicher, daß die unbekannte Substanz nicht aus dem Keton I stammt, denn dieses bleibt bei einer unter gleichen Bedingungen wie bei der Spaltung des Formononetins ausgeführten Alkalibehandlung unverändert. Als wir das im Versuchsteil beschriebene Methylformononetin der gleichen Behandlung mit Alkali unterwarfen, fanden wir einerseits das methylierte Keton Ia und eine andere noch nicht völlig reine Substanz, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Produkt identisch ist, das man, wie weiter unten beschrieben wird, bei der Methylierung von X erhält.

Wir beschreiben im Versuchsteil auch Derivate des Onospins, Ononins und Formononetins, die teilweise schon HEMMELMAYR erhalten hat. Über die Konstitution dieser Verbindungen wollen wir gegenwärtig, da diese Untersuchungen nicht abgeschlossen sind, noch keine Angaben machen und verschieben daher auch die Mitteilung der Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und der Reaktionen auf eine spätere Mitteilung.

Der eine von uns, F. W., hat der hohen Akademie der Wissenschaften in Wien für die Gewährung eines Stipendiums bestens zu danken.

Experimenteller Teil.

Formononetin, Methylformononetin, Azetylformononetin.

Formononetin gewannen wir durch Hydrolyse mit 4%iger H_2SO_4 (1 Stunde Kochzeit) aus Ononin, von welchem wir eine kleine Menge von Merck bezogen haben. Letzteres enthält noch andere Verbindungen, die bei der Säurehydrolyse mit dem Formononetin ausfallen und von diesem durch Lösen des Niederschlages in 5%igem NaOH, in welchem jene nicht löslich sind, getrennt werden können. Das Formononetin geht in 5%igem NaOH unter allen Umständen in Lösung; in höher konzentriertem Alkali löst sich das gebildete Salz nicht mehr in der Kälte. Es muß dann erwärmt werden, wobei aber sehr leicht Spaltung ein-

tritt. Das Formononetin wurde aus der alkalischen Lösung möglichst rasch durch Säure in Freiheit gesetzt und aus 96%igem Alkohol umgelöst. Es wurde in der schon von HEMMELMAYR beschriebenen, charakteristischen Kristallform (spiral gebogene fadenförmige Kristalle) erhalten. Der F. P. lag bei 265° nach kurzem, vorhergehenden Sintern. Ein Präparat von HEMMELMAYR zeigte den gleichen F. P., auch die Mischung beider Präparate ergab keine Depression. Zur weiteren Charakterisierung wurde der Methyläther dargestellt. 0.13 g wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan aus 3 cm^3 Nitrosomethylurethan vier Tage stehen gelassen, nach dem Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol zeigten die Kristalle den F. P. 156° , ab 154° Sintern. HEMMELMAYR gibt für dieses Produkt den F. P. 156° an. Daß das Formononetin eine einheitliche Verbindung darstellt, wurde durch die fast quantitative Überführung in ein Azetylderivat sichergestellt. 0.05 g Formononetin wurden mit Pyridin und Essigsäureanhydrid (je 5 cm^3) zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann in Eiswasser gegossen und mit verdünnter HCl schwach kongosauer gemacht und der Niederschlag abfiltriert, 0.052 g, F. P. $164\text{--}165^{\circ}$. Aus Äther-Petroläther umgelöst, F. P. 167° , ab 164° Sintern. HEMMELMAYR gibt für dieses Derivat den F. P. $164\text{--}165^{\circ}$ an.

Spaltung des Formononetins mit Alkali.

0.2 g Formononetin wurden mit 10 cm^3 10%igem NaOH übergossen, wobei in der Kälte nichts in Lösung ging. Auf dem Wasserbad trat bald Lösung ein, worauf noch 5 Minuten erwärmt wurde. Nach dem Ansäuern wurde mit H_2O bis auf ca. 80 cm^3 verdünnt, zum Sieden erhitzt und noch heiß filtriert. Der Rückstand wog 0.094 g und zeigte roh den F. P. $148\text{--}153^{\circ}$. Es wurde dieses Produkt nochmals mit heißem Wasser extrahiert und der Rückstand aus verdünntem Alkohol mehrmals umgelöst, F. P. 157° , farblose Kristalle. Mischschmelzpunkt mit dem später beschriebenen synthetischen Keton $157\text{--}159^{\circ}$.

3.563 mg Substanz gaben 9.107 mg CO_2 und 1.782 mg H_2O .

1.982 mg „ „ 1.783 mg AgJ.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C 69.76, H 5.47 und OCH_3 12.01%.

Gef.: C 69.71, H 5.60 und OCH_3 11.89%.

Die wässrige Lösung ergab Kristalle, die alle unscharf zwischen den Grenzen $132\text{--}150^{\circ}$ schmolzen und deren Methoxyl-

werte zwischen 6—7.5% lagen. Durch diese Werte und den unscharfen F. P. verraten sie sich unzweifelhaft als Gemisch der obigen mit einer anderen methoxylfreien Verbindung. Die Gemische sind in Bikarbonat nicht löslich, löslich dagegen in Alkalikarbonat und Hydroxyd. Auch sehr häufiges Fraktionieren aus heißem Wasser oder anderen Lösungsmitteln führte nicht zu einem einheitlichen Produkt. Etwas bessere Resultate erhielten wir bei folgendem Arbeitsgang, der aber zu einem Methyläther der fraglichen Substanz führen muß.

Die aus der wässrigen Lösung ausgefallenen Gemische wurden mit Diazomethan behandelt und das methylierte Produkt aus Alkohol umgelöst. Die Methyläther des Ketons I sind in Alkohol leichter löslich als die Methylierungsprodukte der unbekannten Substanz. Beim Umlösen des rohen Methylierungsproduktes wurde in der Mutterlauge eine Substanz vom F. P. 101° gefunden, die das Produkt Ia darstellt. Aber auch die ausgefallenen Kristalle enthalten noch diese Verbindung, und wir haben bei viermaligem Umlösen erst eine Substanz vom F. P. 131—136° erhalten. Diese Verbindung enthält 15.62% Methoxyl, ein Wert, der nach oben verfälscht erscheint, wegen der Gegenwart von Ia, das 22.8% Methoxyl verlangt. Da das unmethylierte Produkt in Alkali löslich ist, nach der Methylierung aber nicht mehr, muß es saure Hydroxylgruppen enthalten, die phenolischer Natur sein dürften.

Spaltung des Onospins

- a) mit Säure,
- b) mit Emulsin.

Onospin wurde auf folgende Weise gewonnen:

0.5 g nicht ganz reines Ononin wurden mit 10 cm³ 10%igem NaOH 2 Minuten auf freier Flamme erhitzt, wobei bis auf einen ganz geringen Rest alles in Lösung ging. Nach Filtration des Ungelösten wurde angesäuert, worauf nach längerem Stehen Kristalle ausfielen, die den F. P. 150—165° zeigten. Nach dem Umlösen aus 96%igem Alkohol wurden 0.28 g farblose Kristalle vom F. P. 172° erhalten, der sich auch bei neuerlichem Umlösen nicht änderte. Versuche, mit Pyridin und Essigsäureanhydrid ein Azetylderivat herzustellen, führten nur zu amorphen Produkten. Eine vorläufige Bestimmung des Drehungsvermögens in absolutem Methylalkohol ergab $[\alpha]_D = -70^\circ$.

Zu a. 0.1 g Onospin wurde mit verdünnter H_2SO_4 eine halbe Stunde auf freier Flamme erwärmt. Zunächst trat Lösung, bald aber Trübung ein, es schied sich ein Öl aus, das später fest wurde; es wurde heiß filtriert. Der Filtrerrückstand schmolz nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei $153\text{--}156^\circ$. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Keton I lag bei $154\text{--}158^\circ$, ergab also keine Depression. Dieses Spaltstück stellt also das noch etwas verunreinigte Keton I dar. Aus der heißen, wässrigen Lösung fielen Kristalle aus, die bei $128\text{--}132^\circ$ schmolzen und nach der Methylierung und einmaligem Umlösen aus Alkohol bei $130\text{--}134^\circ$ schmolzen. Mit dem früher beschriebenen Methylderivat der Substanz X vom F. P. $131\text{--}136^\circ$ ergab sich keine Depression.

Zu b. 0.1 g Onospin wurde in 40 cm^3 Thymolwasser fast völlig gelöst, abkühlen gelassen und 0.05 g selbstbereitetes Emulsin zugefügt. Es schied sich zunächst wieder etwas Onospin aus, das aber im Verlaufe von vier Tagen in Lösung ging. An seiner Stelle hatten sich anders aussehende Kristalle abgeschieden, auch zeigte die Lösung schwache Rechtsdrehung ($+0.03^\circ$). Es wurde nun öfters mit Äther ausgeschüttelt, der Rückstand der Ätherlösung zur Entfernung des Thymols mit Petroläther versetzt. Das Rohprodukt zeigte den F. P. von $148\text{--}154^\circ$. Aus Äther und Petroläther umgelöst, wurden Kristalle vom F. P. 150 bis 158° erhalten, die in der Mischung mit dem reinen Keton I keine Depression (F. P. $153\text{--}159^\circ$) ergaben. Aus der Mutterlauge wurde eine Verbindung des F. P. $130\text{--}135^\circ$ erhalten, deren Menge leider zu einer Methylierung nicht ausreichte. Es ist aber kaum daran zu zweifeln, daß in ihr ein Gemisch des Ketons mit dem zweiten, unbekannten Spaltstück X des Formononetins vorliegt.

Synthese des Ketons I.

1 g Resorzin wurde mit 1.2 Molen *p*-Methoxy-benzylcyanid in 20 cm^3 absolutem Äther gelöst, granuliertes ZnCl_2 zugefügt (ZnCl_2 wird geschmolzen und in wasserfreien Tetrachlorkohlenstoff einfließen gelassen), dann eine Stunde in der Kältemischung HCl eingeleitet. Nach längerem Stehen, zuletzt bei Zimmertemperatur, schied sich ein Öl ab, das nicht kristallinisch erstarrte. Es wurde unter Kühlung in H_2O gelöst, die wässrige Lösung öfters ausgeäthert und zum Schluß anderthalb Stunden am Wasserbad erwärmt. Dabei schieden sich Kristalle ab, die nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert wurden. Nach dem Umlösen aus Alkohol war die Ausbeute 1.5 g, farblose Nadeln vom F. P. 159.5° .

Der Mischschmelzpunkt mit dem Abbauprodukt aus Formononetin lag bei 159°. Das Keton ist leicht löslich in Alkalien, Alkalikarbonat, nicht in NaHCO_3 . Alkalieinwirkung, so wie sie bei der Spaltung des Formononetins angewandt wird, verändert die Substanz nicht. 0.2 g des synthetischen Ketons wurden mit 15 cm³ 10%iger Lauge eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt und dann angesäuert. Es wurden 0.2 g unverändertes Keton vom F. P. 158—159° erhalten. Auch der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt war derselbe.

4.273 mg Substanz gaben 2.040 mg H_2O und 10.950 mg CO_2 .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C 69.76 und H 5.47%.

Gef.: C 69.86 und H 5.34%.

Im folgenden beschreiben wir die Umsetzungen mit dem synthetischen Keton, die aber auch analog mit dem Abbauprodukt vorgenommen wurden und immer zu den gleichen Derivaten führten.

Methylierung (Ia).

0.1 g von I wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und mit Diazomethan im Überschuß behandelt. Nach zweitägigem Stehen wurde das Produkt zur ersten Reinigung bei 0.01 mm destilliert und das Destillat aus verdünntem Alkohol umgelöst. Farblose Kristalle vom F. P. 104°, ab 97° Sintern. F. P. des Methyläthers aus dem Abbauketon 102°, ab 97° Sintern. Mischschmelzpunkt unverändert. Aus 96% Alkohol umgelöst wurden Kristalle vom F. P. 92—93° erhalten, die aber gleichen Methoxylgehalt zeigen und durch Umlösen aus verdünntem Alkohol oder Animpfen in die Form vom F. P. 104° überführbar sind.

2.705 mg Substanz gaben 4.630 mg AgJ.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$: 22.8% OCH_3 .

Gef.: 22.61%.

Nach der Analyse ist nur eine Methoxylgruppe eingetreten; daß die zur CO-Gruppe orthoständige OH-Gruppe frei ist, wird durch die Überführung des Methyläthers Ia in II c bewiesen, die wir weiter unten beschreiben.

Synthese der Isoflavonderivate II a, b, c und III.

II a. 0.17 g 2,4-Dioxyphenyl-4-methoxy-benzyl-ke-ton I wurden mit 2 g Natriumazetat und der gleichen Menge Essigsäureanhydrid sechs Stunden auf 160—170° erhitzt. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrides wurde der Rückstand zunächst mit wenig Alkohol ausgekocht und das Ungelöste dann aus diesem Lösungs-

mittel umkristallisiert. Die so erhaltenen schwach gelb gefärbten Nadeln (0.12 g) schmolzen bei 194—195° und wurden nach neuerlichem Umlösen unter Zusatz von Tierkohle farblos. Das analog hergestellte Produkt aus dem Abbauketon zeigte den gleichen F. P. und Mischschmelzpunkt.

3.980 mg Substanz gaben 10.26 mg CO₂ und 1.76 mg H₂O

2.589 mg „ „ 1.978 mg AgJ.

Ber. für C₁₉H₁₆O₅: C 70.37, H 4.93 und OCH₃ 9.57%.

Gef.: C 70.33, H 4.95 und OCH₃ 10.09%.

HEMMELMAYR erhält bei der gleichen Azetylierungsart ein Präparat, das nach seinen Angaben bei 190° schmilzt. Wir konnten den F. P. eines übersandten Originalpräparates, das als nicht rein bezeichnet war, durch einmaliges Umlösen auf 192° steigern und der Mischschmelzpunkt dieses Produktes mit II a ergab keine Depression, womit also die Identität nachgewiesen erscheint.

II b. Zur Gewinnung des 7-Oxy-4'-methoxy-2-methyl-isoflavons wurde die obige Azetylverbindung mit alkoholischer H₂SO₄ drei Viertelstunden gekocht. Dabei schieden sich Kristalle ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 276—280° schmolzen.

1.753 mg Substanz gaben 1.55 mg AgJ.

Ber. für C₁₇H₁₄O₄: OCH₃ 11.0%.

Gef.: OCH₃ 11.68%.

III. Wurde II a mit Jodwasserstoffsäure (*D* = 1, 7) 20 Minuten gekocht, so schieden sich beim Erkalten Kristalle ab, die mit der Mutterlauge zusammen in schweflige Säure eingetragen wurden. Nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden feine weiße Nadeln erhalten, die bei 317° unter Zersetzung schmolzen, nachdem ab 310° starke Dunkelfärbung eingetreten war.

II c. 0.1 g Methyläther I a wurden mit 1 g Natriumazetat und der gleichen Menge Essigsäureanhydrides sechs Stunden auf 170° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei II a angegeben. Nach dem Umlösen aus Alkohol zeigten die Kristalle den F. P. 166—168°.

4.089 mg Substanz gaben 10.940 mg CO₂ und 1.960 mg H₂O

3.101 mg „ „ 4.812 mg AgJ.

Ber. für C₁₈H₁₆O₄: C 72.92, H 5.41 und OCH₃ 20.95%.

Gef.: C 72.99, H 5.36 und OCH₃ 20.50%.

Zu der gleichen Verbindung kamen wir durch Methylierung von III, die mit Diazomethan durchgeführt wurde. Die Kristalle wurden aus Alkohol umgelöst und zeigten allein und in Mischung mit dem obigen Derivat den F. P. 166—168°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Abbauprodukt aus Formononetin lag bei 159°. Das Keton ist leicht löslich in Alkalien, Alkalikarbonat, nicht in NaHCO_3 . Alkalieinwirkung, so wie sie bei der Spaltung des Formononetins angewandt wird, verändert die Substanz nicht. 0.2 g des synthetischen Ketons wurden mit 15 cm³ 10%iger Lauge eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt und dann angesäuert. Es wurden 0.2 g unverändertes Keton vom F. P. 158—159° erhalten. Auch der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt war derselbe.

4.273 mg Substanz gaben 2.040 mg H_2O und 10.950 mg CO_2 .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C 69.76 und H 5.47%.

Gef.: C 69.86 und H 5.34%.

Im folgenden beschreiben wir die Umsetzungen mit dem synthetischen Keton, die aber auch analog mit dem Abbauprodukt vorgenommen wurden und immer zu den gleichen Derivaten führten.

Methylierung (Ia).

0.1 g von I wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und mit Diazomethan im Überschuß behandelt. Nach zweitägigem Stehen wurde das Produkt zur ersten Reinigung bei 0.01 mm destilliert und das Destillat aus verdünntem Alkohol umgelöst. Farblose Kristalle vom F. P. 104°, ab 97° Sintern. F. P. des Methyläthers aus dem Abbauketon 102°, ab 97° Sintern. Mischschmelzpunkt unverändert. Aus 96% Alkohol umgelöst wurden Kristalle vom F. P. 92—93° erhalten, die aber gleichen Methoxylgehalt zeigen und durch Umlösen aus verdünntem Alkohol oder Animpfen in die Form vom F. P. 104° überführbar sind.

2.705 mg Substanz gaben 4.630 mg AgJ.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$: 22.8% OCH_3 .

Gef.: 22.61%.

Nach der Analyse ist nur eine Methoxylgruppe eingetreten; daß die zur CO-Gruppe orthoständige OH-Gruppe frei ist, wird durch die Überführung des Methyläthers Ia in II c bewiesen, die wir weiter unten beschreiben.

Synthese der Isoflavonderivate II a, b, c und III.

II a. 0.17 g 2,4-Dioxyphenyl-4-methoxy-benzyl-ke-ton I wurden mit 2 g Natriumazetat und der gleichen Menge Essigsäureanhydrid sechs Stunden auf 160—170° erhitzt. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrides wurde der Rückstand zunächst mit wenig Alkohol ausgekocht und das Ungelöste dann aus diesem Lösungs-

mittel umkristallisiert. Die so erhaltenen schwach gelb gefärbten Nadeln (0.12 g) schmolzen bei 194—195° und wurden nach neuerlichem Umlösen unter Zusatz von Tierkohle farblos. Das analog hergestellte Produkt aus dem Abbauketon zeigte den gleichen F. P. und Mischschmelzpunkt.

3.980 mg Substanz gaben 10.26 mg CO₂ und 1.76 mg H₂O

2.589 mg „ „ 1.978 mg AgJ.

Ber. für C₁₉H₁₆O₅: C 70.37, H 4.93 und OCH₃ 9.57%.

Gef.: C 70.33, H 4.95 und OCH₃ 10.09%.

HEMMELMAYR erhält bei der gleichen Azetylierungsart ein Präparat, das nach seinen Angaben bei 190° schmilzt. Wir konnten den F. P. eines übersandten Originalpräparates, das als nicht rein bezeichnet war, durch einmaliges Umlösen auf 192° steigern und der Mischschmelzpunkt dieses Produktes mit II a ergab keine Depression, womit also die Identität nachgewiesen erscheint.

II b. Zur Gewinnung des 7-Oxy-4'-methoxy-2-methyl-isoflavons wurde die obige Azetylverbindung mit alkoholischer H₂SO₄ drei Viertelstunden gekocht. Dabei schieden sich Kristalle ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 276—280° schmolzen.

1.753 mg Substanz gaben 1.55 mg AgJ.

Ber. für C₁₇H₁₄O₄: OCH₃ 11.0%.

Gef.: OCH₃ 11.68%.

III. Wurde II a mit Jodwasserstoffsäure (*D* = 1, 7) 20 Minuten gekocht, so schieden sich beim Erkalten Kristalle ab, die mit der Mutterlauge zusammen in schweflige Säure eingetragen wurden. Nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden feine weiße Nadeln erhalten, die bei 317° unter Zersetzung schmolzen, nachdem ab 310° starke Dunkelfärbung eingetreten war.

II c. 0.1 g Methyläther I a wurden mit 1 g Natriumazetat und der gleichen Menge Essigsäureanhydrides sechs Stunden auf 170° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei II a angegeben. Nach dem Umlösen aus Alkohol zeigten die Kristalle den F. P. 166—168°.

4.089 mg Substanz gaben 10.940 mg CO₂ und 1.960 mg H₂O

3.101 mg „ „ 4.812 mg AgJ.

Ber. für C₁₈H₁₆O₄: C 72.92, H 5.41 und OCH₃ 20.95%.

Gef.: C 72.99, H 5.36 und OCH₃ 20.50%.

Zu der gleichen Verbindung kamen wir durch Methylierung von III, die mit Diazomethan durchgeführt wurde. Die Kristalle wurden aus Alkohol umgelöst und zeigten allein und in Mischung mit dem obigen Derivat den F. P. 166—168°.

Die Oximierung des synthetischen und des Abbauketons wurde auf die gleiche Weise durchgeführt, indem die Substanzen mit überschüssigem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol schmolzen die Oxime beim raschen Erhitzen bei 218° unter Zersetzung. Auch die Mischung zeigte den gleichen F. P.

4.067 mg Substanz gaben 9.82 mg CO_2 und 2.045 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$: C 65.93 und H 5.49%.

Gef.: C 65.88 und H 5.64%.

Spaltung von Methylformononetin mit Kalilauge.

Dieser Versuch beansprucht, da er nur mit einer kleinen Menge vorgenommen wurde, nur orientierenden Charakter. 0.1 g Methylformononetin wurde mit 10 cm³ 10%igem NaOH eine Stunde am Wasserbad erwärmt. Ein Teil blieb ungelöst, es war unverändertes Methylformononetin. Die Lösung färbte sich gelb, es trat Anisgeruch auf, und beim Erkalten schied sich ein Kristallbrei aus. Mit Wasser verdünnt, trat Lösung ein, die angesäuert wurde. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und zeigte nach dem Trocknen den F. P. $98-110^{\circ}$. Aus Alkohol umgelöst, wurden Kristalle A erhalten, die zwischen $109-117^{\circ}$ schmolzen. Aus der Mutterlauge wurde B erhalten, weiße Kristalle, die bei 97° schmolzen und vermutlich die unreine Verbindung Ia darstellen, denn eine Mischung der beiden Substanzen schmolz zwischen $99-104^{\circ}$. A wurde nochmals aus Alkohol umgelöst und so Kristalle erhalten, die ab 124° sinterten und bei 130° klar schmolzen. Mit der methylierten Verbindung X gemischt, lag der F. P. bei 132° , ab 125° sintern.

Azetylierung des Ononins.

0.15 g nicht ganz reines Ononin wurden mit 6 cm³ Pyridin und 6 cm³ Essigsäureanhydrid zwei Tage stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Nach dem Umlösen aus Chloroform und Petroläther lag der F. P. bei 182.5° , ab 180° Sintern.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXII. Mitteilung)

Über den Abbau des Perylens zu Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäure und zu Mellithsäure

Von

ALOIS ZINKE

Experimentell bearbeitet mit GOTTFRIED HAUSWIRTH und VERA GRIMM

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1930)

In früheren Mitteilungen ist von A. ZINKE¹ und R. WENGER gezeigt worden, daß durch Einwirkung von wässriger Chromsäure oder von Schwefelsäure und Braunstein auf Perylen (I) ein Abbau dieses Kohlenwasserstoffes nach zwei Richtungen hin erfolgt und zu zwei verschiedenen Produkten, der Anthrachinon-1, 5-dikarbonsäure (III) und der 1, 9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5, 10 (VI) führt. Der Abbau zu ersterer (III) nimmt seinen Weg über das 3, 9-Chinon² (II), die Säure VI bildet sich über das 3, 10-Chinon (V). Der Verlauf dieser Abbauprozesse ist mit den Konstitutionsformeln der beiden Zwischenstufen leicht in Einklang zu bringen. Das Perylen-3-, 9-chinon ist ein Anthrazenderivat, was die Formel II zeigt. Die beiden Karbonylgruppen tragenden Kerne (*b*, *d*) sind einem Ringsystem (*a*—*c*—*e*) angegliedert, das in der Art der Verteilung der Kohlenstoffvalenzen der v. AUWERSschen³ Anthrazenformel (IV) entspricht. Daß der Abbau dieses Chinons (II) eine Anthrachinonkarbonsäure ergeben wird, war demnach vorauszusehen.

Anders liegen die Verhältnisse beim 3, 10-Perylenchinon (V). Diese Verbindung ist ein Phenanthrenabkömmling mit dem Phenanthrenkomplex (*a*—*c*—*d*) aufgefropften, chinoiden Kernen (*b*, *e*). Beim Abbau dieses Chinons war auf Grund seiner Struktur als Spaltprodukt eine Phenanthrenpolykarbonsäure zu erwarten.

¹ Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 52; 56, 1930, S. 143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 650; 139, 1930, S. 413.

² A. ZINKE und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2386; Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 15, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 181.

³ I. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 11.

ZINKE⁴ und WENGER haben bei ihren Versuchen nur ein Zwischenglied zu dieser zu erwartenden Abbausäure isoliert, die Benzanthron-2-dikarbonsäure-5, 10 (VI). Daß diese Verbindung das Benzanthrengerüst enthält, zeigte die Zinkstaubdestillation, die Benzanthren (VII) ergab⁴.

1, 9-Benzanthron-10 und seine Derivate geben als Abkömmlinge des 9, 10-Dihydroanthrazens bei der Oxydation⁵ Anthrachinon-1-karbonsäure bzw. substituierte Anthrachinon-1-karbonsäuren. Der Abbau verläuft stets unter Sprengung des aufgepfropften Benzernes.

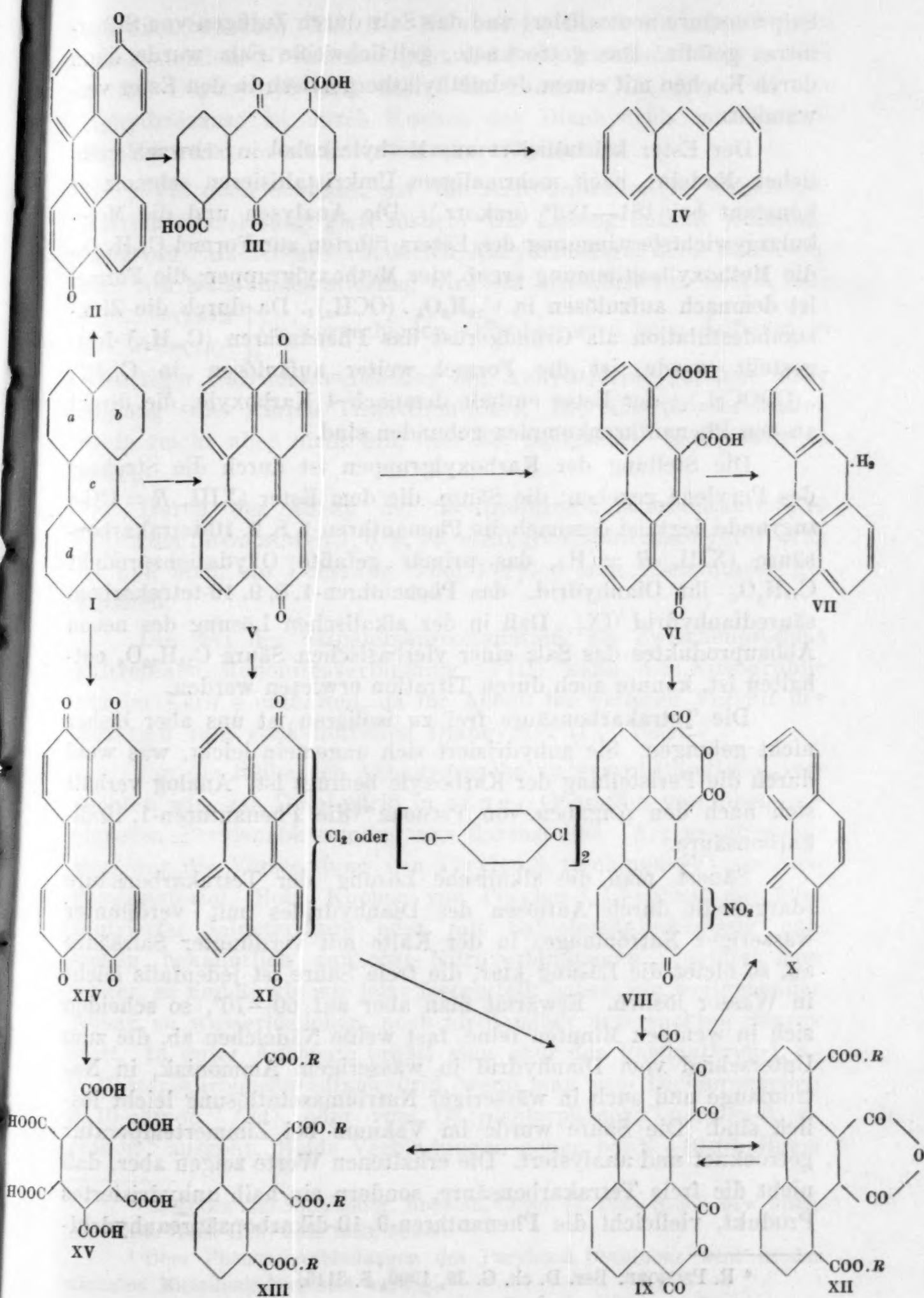
In der durch Abbau von Perylen gewonnenen 1, 9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5, 10 liegt aber, wie aus Formel VI ersichtlich ist, ein Phenanthrenderivat vor. Zum Unterschied vom 1, 9-Benzanthron-10 war beim Abbau dieser Säure oder ihres Anhydrides ein Phenanthrenderivat zu erwarten. Als Oxydationsmittel erwiesen sich konzentrierte Salpetersäure ($d = 1.40$) und ein Gemisch dieser Säure mit gleichem Teile Eisessig geeignet; beide Mittel führten zum Erfolg, konzentrierte Salpetersäure für sich verwendet wirkt rascher, der Abbau verläuft in kürzerer Zeit.

Das Anhydrid der Säure VI gibt beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure unter Rückfluß zunächst eine Mononitroverbindung (VIII); bei weiterer Oxydation geht diese in eine stickstofffreie, in prachtvollen gelben, lanzettförmigen Nadeln kristallisierende Verbindung über. Die Elementaranalysen der häufig aus Nitrobenzol umkristallisierten Substanz ergaben die Formel $C_{18}H_6O_6$; die Zinkstaubdestillation führte zu einem Kohlenwasserstoff, der durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und die Elementaranalyse als Phenanthren (X) erkannt wurde. Die neue Verbindung ist demnach ein Phenanthrenderivat. In wässriger Natronlauge löst sie sich bei Erwärmen allmählich auf, die Lösung ist hellgelb gefärbt und fluoresziert grün.

Um die Zahl der sauren Gruppen festzustellen, wurde zunächst über das Silbersalz ein Neutralester gewonnen. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die neue Verbindung in verdünnter wässriger Natronlauge gelöst, die Lösung mit verdünnter

⁴ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139. 1930, S. 413.

⁵ J. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 574.



Salpetersäure neutralisiert und das Salz durch Zufügen von Silbernitrat gefällt. Das getrocknete, gelblichweiße Salz wurde dann durch Kochen mit einem Jodmethyläthergemisch in den Ester verwandelt.

Der Ester kristallisiert aus Methylalkohol in schwach gelblichen Nadeln; nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz er konstant bei 181—183° (unkorr.). Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmung des Esters führten zur Formel $C_{22}H_{18}O_8$, die Methoxylbestimmung ergab vier Methoxylgruppen, die Formel ist demnach aufzulösen in $C_{18}H_6O_4 \cdot (OCH_3)_4$. Da durch die Zinkstaubdestillation als Grundgerüst das Phenanthren ($C_{14}H_{10}$) festgestellt wurde, ist die Formel weiter aufzulösen in $C_{14}H_6 \cdot (COOCH_3)_4$; der Ester enthält demnach 4 Karboxyle, die direkt an den Phenanthrenkomplex gebunden sind.

Die Stellung der Karboxylgruppen ist durch die Struktur des Perylens gegeben; die Säure, die dem Ester (XIII, $R = CH_3$) zugrunde liegt, ist demnach die Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäure (XIII, $R = H$), das primär gefaßte Oxydationsprodukt $C_{18}H_6O_6$ ihr Dianhydrid, das Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäuredianhydrid (IX). Daß in der alkalischen Lösung des neuen Abbauproduktes das Salz einer vierbasischen Säure $C_{18}H_{10}O_8$ enthalten ist, konnte auch durch Titration erwiesen werden.

Die Tetrakarbonsäure frei zu isolieren ist uns aber bisher nicht gelungen. Sie anhydriert sich ungemein leicht, was wohl durch die Peristellung der Karboxyle bedingt ist. Analog verhält sich nach den Angaben von PSCHORR⁶ die Phenanthren-1, 10-dikarbonsäure.

Säuert man die alkalische Lösung der Tetrakarbonsäure (dargestellt durch Auflösen des Dianhydrides mit verdünnter wässriger Natronlauge) in der Kälte mit verdünnter Salzsäure an, so bleibt die Lösung klar, die freie Säure ist jedenfalls leicht in Wasser löslich. Erwärmt man aber auf 60—70°, so scheiden sich in wenigen Minuten feine, fast weiße Nadelchen ab, die zum Unterschied vom Dianhydrid in wässrigem Ammoniak, in Natronlauge und auch in wässriger Natriumazetatlösung leicht löslich sind. Die Säure wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet und analysiert. Die erhaltenen Werte zeigen aber, daß nicht die freie Tetrakarbonsäure, sondern ein halb anhydriertes Produkt, vielleicht die Phenanthren-9, 10-dikarbonsäureanhydrid-

⁶ R. PSCHORR, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 3115.

1,8-dikarbonsäure (XII, $R = H$) vorliegt. Durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol geht die Anhydridsäure leicht wieder in das Dianhydrid (IX) über. Ein Diester (XII, $R = CH_3$) der Anhydridsäure ist durch Kochen des Dianhydrids mit Methylalkohol und konzentrierter Salzsäure darstellbar.

Wie oben erwähnt, ist die Anhydridsäure in wässriger Natriumazetatlösung glatt löslich. Die Lösung enthält jedenfalls nicht ein Salz der unveränderten Anhydridsäure, denn durch Zusatz von Kalziumazetatlösung wird ein kristallisiertes saures Salz $\left[C_{14}H_6 \begin{array}{c} \diagup COOH \\ \equiv (COO)_3 \end{array} \right]_2 Ca_3$ abgeschieden. Offenbar wird beim Auflösen in wässriger Natriumazetatlösung der Anhydridring geöffnet unter Bildung eines sauren Trinatriumsalzes. Die Azidität der letzten Stufe reicht aber nicht hin, um die Essigsäure in Freiheit zu setzen.

Durch den Abbau der Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10 (VI) zum Phenanthren-1,8,9,10-tetrakarbonsäuredianhydrid (IX) ist nun auch ein Übergang vom Perylen zum Phenanthren geschaffen.

Die bei der Salpetersäureoxydation als Zwischenprodukt auftretende Mononitroverbindung (VIII) kann die Nitrogruppe nur im Kern *e* enthalten, da ihr Abbau im weiteren Verlauf der Reaktion zum stickstofffreien Dianhydrid (IX) führt.

Um die Reihe der Abbauversuche zu vervollständigen, versuchten wir, das Dianhydrid in einer Operation von einem geeigneten Perylenabkömmling aus darzustellen. Am naheliegendsten war die Verwendung von Perylen-3,10-chinon (V) als Ausgangsmaterial. Beim Kochen von Perylen-3,10-chinon mit konzentrierter Salpetersäure oder mit Salpetersäure-Eisessig entstehen bekanntlich zunächst Nitroverbindungen⁷; erhitzt man weiter, so findet, wie wir jetzt festgestellt haben, ein weitgehender Abbau zu wasserlöslichen, noch nicht näher untersuchten Säuren statt. In guter Ausbeute erhält man aber das Phenanthren-1,8,9,10-tetrakarbonsäuredianhydrid, wenn man vom Dichlorperylen-3,10-chinon⁷ (XI) oder vom Di-(*p*-chlorphenoxy)-perylen-3,10-chinon⁸ ausgeht. Beide Verbindungen gehen bei 8—10stündigem

⁷ A. ZINKE und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 368, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 132, 1923, S. 368.

⁸ Über Phenoxyverbindungen des Perylen-3,10-chinons wird in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Kochen mit konzentrierter Salpetersäure oder bei 25—30stündigem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure-Eisessig (1 : 1) in das Dianhydrid über. Durch diesen Befund ist auch für diese Verbindungen der Beweis erbracht, daß die Substituenten in den chinoiden Kernen (*b*, *e*) sitzen.

Das Perylen kann aber auch als hexasubstituiertes Benzol zu Mellithsäure abgebaut werden, analog wie z. B. das Triphenylen⁹. Als Ausgangsmaterial für diese Versuche wählten wir das Perylen-3, 4, 9, 10-dichinon¹⁰ (XIV), da diese Verbindung gewissermaßen als Vorstufe des Abbaues zur Mellithsäure aufgefaßt werden kann.

Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Rohr liefert das Dichinon in sehr guter Ausbeute Mellithsäure (XV). Unsere Säure ließ sich sehr leicht über das Ammonsalz und das Silbersalz analysenrein gewinnen¹¹.

Durch die Folge unserer Abbauprobe¹² sind nunmehr Übergänge von der Perylenreihe in die Benzanthron-, Anthrazen-, Phenanthren- und Benzolreihe verwirklicht. Die bisher bekannten Bildungsweisen¹³ bringen das Perylen in nahe Beziehung zum Naphthalin. Es sind aber auch synthetische Beziehungen zwischen der Perylen- und der Anthrazenreihe bekannt¹⁴.

Gemäß den Formeln XVI und XVII, bei denen die Verteilung der Valenzen im Sinne der klassischen Strukturlehre erfolgte, kann das Perylen als Abkömmling des Naphthalins — im Sinne der Erlenmeyerschen Formel — bzw. des Dihydroanthrazens aufgefaßt werden¹⁵. (Formal könnte man allerdings auch Formel XVII vom Naphthalin ableiten, wenn man diesem die v. AUWERSCHE¹⁶ Formulierung gibt.)

⁹ C. MANNICH, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 162.

¹⁰ A. ZINKE, W. HIRSCH und E. BROZEK, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 209, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1157.

¹¹ H. SCHWARZ, Liebigs Ann. 66, 1848, S. 47.

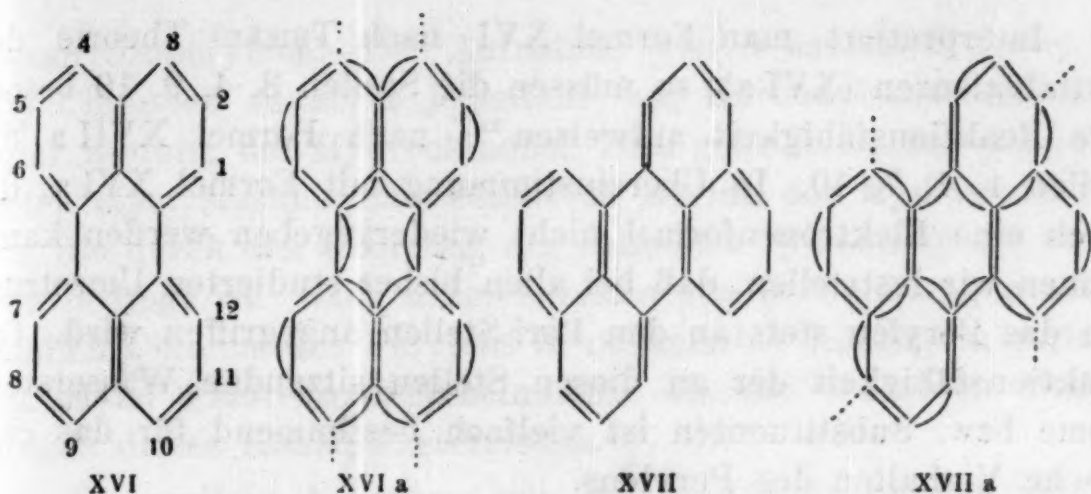
¹² A. ZINKE und R. WENGER, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 52; 56, 1930, S. 143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 650; 139, 1930, S. 413.

¹³ Literaturangaben: Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 54, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 652.

¹⁴ Literaturangaben: Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 54, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 652.

¹⁵ R. SCHOLL, CHR. SEER und R. WEITZENBOCK, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2202.

¹⁶ Liebigs Ann. 422, 1921, S. 206.



In der von A. DADIEU¹⁷ angegebenen Elektronenformel treten nur die Beziehungen zu Naphthalin hervor, bei Ableitung vom Dihydroanthrazen erhält man ein der Formel XVII analoges Bild.

Alle Bemühungen, für aromatische Kohlenwasserstoffe allseits befriedigende Strukturformeln aufzustellen, führten bisher nie zu unbestrittenen Ergebnissen. Wenn auch Erörterungen dieser Art vielfach nur einen zweifelhaften Wert besitzen, so möchten wir doch dieses Problem beim Perylen kurz streifen und den Versuch unternehmen, die Brauchbarkeit der Formel XVI und XVII — durch die allerdings noch nicht alle Möglichkeiten der Valenzverteilung erschöpft sind — an Hand der bisher studierten Umsetzungen zu prüfen. Die Elektronenformel ziehen wir für diesen Fall nicht in Betracht, da sie für den Organiker vorläufig nicht mehr aussagt als die Bilder der klassischen Strukturlehre.

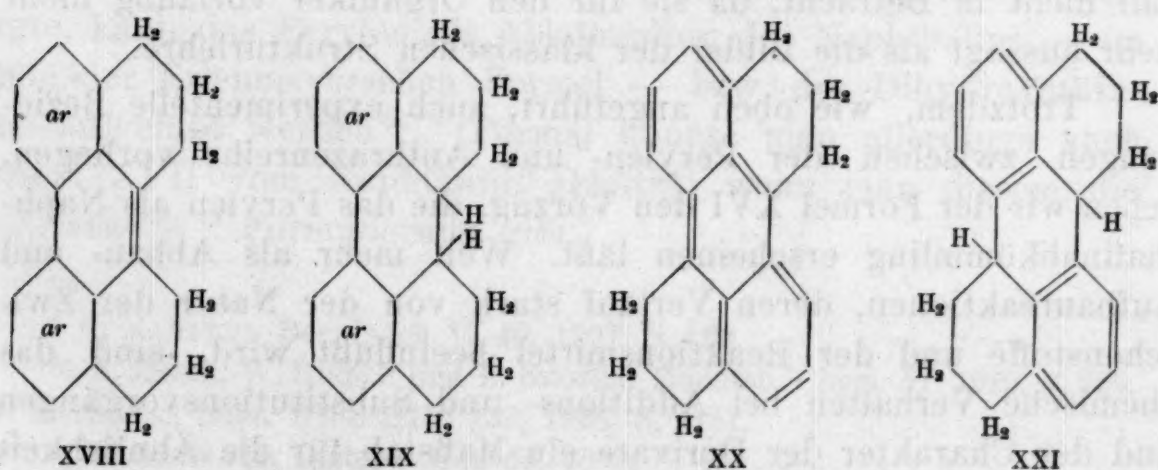
Trotzdem, wie oben angeführt, auch experimentelle Beziehungen zwischen der Perylen- und Anthrazenreihe vorliegen, geben wir der Formel XVI den Vorzug, die das Perylen als Naphthalinabkömmling erscheinen läßt. Weit mehr als Abbau- und Aufbaureaktionen, deren Verlauf stark von der Natur der Zwischenstoffe und der Reaktionsmittel beeinflusst wird, sind das chemische Verhalten bei Additions- und Substitutionsvorgängen und der Charakter der Derivate ein Maßstab für die Ähnlichkeit und die Zusammengehörigkeit von Ringsystemen. Die Resultate der am Perylen bisher studierten Umsetzungen sind am besten mit Formel XVI in Einklang zu bringen; sie zeigen, daß der Naphthalincharakter in diesem Ringsystem vorherrscht, obwohl natürlich auch der Kohlenwasserstoff und seine Derivate in vieler Hinsicht ein eigenartiges Verhalten aufweisen.

¹⁷ Z. physikal. Chem. 135, 1928, S. 355.

Interpretiert man Formel XVI nach THIELES Theorie der Partialvalenzen (XVI a), so müssen die Stellen 3, 4, 9, 10 besondere Reaktionsfähigkeit aufweisen¹⁸, nach Formel XVII a die Stellen 1, 4, 7, 10. In Übereinstimmung mit Formel XVI a, die durch eine Elektronenformel nicht wiedergegeben werden kann, können wir feststellen, daß bei allen bisher studierten Umsetzungen das Perylen stets an den Peri-Stellen angegriffen wird. Die Reaktionsfähigkeit der an diesen Stellen sitzenden Wasserstoffatome bzw. Substituenten ist vielfach bestimmend für das chemische Verhalten des Perylens.

Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln entstehen primär aus dem Perylen ein 3,10- und ein 3,9-Chinon. Diese Chinone stehen den Naphthochinonen in ihrer Art näher als dem Anthrachinon, der chinoide Charakter ist weit ausgeprägter als bei letzteren.

Bei der katalytischen Hydrierung¹⁹, über die allerdings unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, konnten in Übereinstimmung mit der Formel XVI als niederste Stufen ein Hexa- und ein Oktahydroperylen isoliert werden. Wenn auch die Struktur dieser Hydroverbindungen noch nicht einwandfrei feststeht, so dürfte sie doch mit einiger Sicherheit durch die Formeln XVIII und XIX wiederzugeben sein. Einer anderen Möglichkeit entsprechen die Formeln XX und XXI. Alle vier Bilder erklären



die Verzögerung der Hydrierungsgeschwindigkeit, die beim Erreichen der Oktastufe bemerkbar ist. Nun verhalten sich aber das 3,10- und das 1,12-Chinon gegen katalytisch angeregten Wasserstoff ganz ähnlich dem Perylen, sie geben hydroxylierte

¹⁸ A. ZINKE, FR. LINNEN und O. WOLF, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323.

¹⁹ A. ZINKE und N. SCHNIDERSCHITZ, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 280, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 27.

Hexahydroperylene. Die Aufnahme von Wasserstoff findet bei den Chinonen zunächst jedenfalls am Karbonylsauerstoff statt unter Bildung der Hydrochinone. Dies geht schon aus dem Auftreten einer starken Fluoreszenz zu Beginn der Hydrierung hervor, die durch den Übergang der chinoiden Systeme in die benzoiden bedingt ist. Nach unseren bisherigen Beobachtungen zeigen nämlich Chinone des Perylens in organischer Lösung in geringerem Maße Fluoreszenzerscheinungen als die benzoiden Verbindungen dieses Kohlenwasserstoffes.

Die weitere Aufnahme von Wasserstoff dürfte sich nun bei den Hydrochinonen wohl gleich wie beim Perylen vollziehen. Würde sie im Sinne der Formeln XX und XXI erfolgen, so müßten Verbindungen entstehen, die neben einem alizyklischen Hydroxyl ein aromatisches enthalten. Für diese Annahme ließ sich aber bisher kein Beweis erbringen. Man kann also mit einiger Sicherheit folgern, daß die Aufnahme von Wasserstoff beim Perylen entsprechend den Formeln XVIII und XIX erfolgt. Wie der eine von uns mit N. SCHNIDERSCHITSCH nunmehr festgestellt hat, kann man durch eine Erhöhung der Menge des Katalysators und durch längeres Behandeln leicht zu einer höheren Hydrierungsstufe gelangen. Wir haben als Endprodukt vorläufig ein Dodekahydroperylene isolieren können, dessen Konstitution aber noch nicht ermittelt. Die katalytische Hydrierung des Perylens verläuft demnach analog der des Naphthalins²⁰. Sie gibt zunächst einseitig hydriertes Hexa- und Oktahydroperylene, dann tritt deutlich eine Verzögerung in der Hydrierungsgeschwindigkeit ein und als Endstufe wurde vorläufig ein Dodekahydroperylene erreicht.

Die Neigung zu Additionsreaktionen ist demnach, wie aus dem Verlauf der katalytischen Hydrierung hervorgeht, beim Perylen verhältnismäßig groß. Auch Chlor oder Brom wird unter geeigneten Bedingungen leicht addiert²¹. Die Substitution durch Chlor oder Brom tritt analog dem Naphthalin zunächst stets an den α -Stellen ein²².

Auch bei der Nitrierung verhält sich das Perylen vollkommen gleich wie das Naphthalin. Naphthalin wird bekanntlich

²⁰ R. WILLSTATTER und FR. SEITZ, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 1388.

²¹ A. ZINKE, K. FUNKE und H. IPAVIC, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 741, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 741.

²² A. ZINKE und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323, 330; Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 188.

durch Behandeln mit Salpetersäure vorwiegend in α -Nitroverbindungen verwandelt²³. Ebenso ergibt die Nitrierung des Perylens Verbindungen mit α -Stellung der Nitrogruppen²⁴.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß nach dem jetzigen Stand der Perylenchemie die Formel XVI bzw. XVIa der beste Ausdruck für das Verhalten des Perylens ist.

Beschreibung der Versuche.

Mononitro-benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid (VIII).

1.35 g reines Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid wurden mit einem Gemisch von 40 cm³ konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.40$) und 40 cm³ Eisessig in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler 2½ Stunden zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich braune Farbe der Substanz ändert sich nach halbstündigem Kochen in Rotgelb und es bilden sich rotstichig braungelbe Nadeln. Nach dem Erkalten wurde die voluminöse Ausscheidung durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und dann gut mit Wasser gewaschen. Rohausbeute: 0.7 g. Zur Reinigung wurde der Nitrokörper mehrmals aus der fünfzigfachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält die Substanz in rotgelben Nadeln, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen oberhalb 315° unter Zersetzung dunkel färben.

In konzentrierter Schwefelsäure ist die neue Verbindung mit blutroter Farbe löslich, dünne Schichten der Lösung haben violetten Stich. Kalte verdünnte Natronlauge löst nicht, fügt man Küpensalz zu, so färbt sich die suspendierte Substanz dunkler und geht bei schwachem Erwärmen mit braunvioletter Farbe in Lösung; beim Aufkochen tritt Aufhellung ein, die Flüssigkeit färbt sich rotgelb. In heißer verdünnter Natronlauge ist der Nitrokörper leicht mit rotgelber Farbe löslich. Alkohol und Benzol lösen auch in der Kochhitze nicht, in siedendem Eisessig ist die Substanz ebenfalls schwer löslich.

3.905 mg Substanz gaben 9.51 mg CO₂ und 0.89 mg H₂O

4.090 mg „ „ 9.98 mg CO₂ „ 0.87 mg H₂O

11.155 mg „ „ 0.411 cm³ N, $p = 731$ mm, $t = 28^\circ$.

C₁₉H₇O₆N. Ber.: C 66.08, H 2.04, N 4.06%.

Gef.: C 66.42, 66.55; H 2.55, 2.38; N 4.02%.

²³ F. BEILSTEIN und A. KUHLEBERG, Liebigs Ann. 169, 1873, S. 81.

²⁴ A. ZINKE und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 205, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1157.

Phenanthren-1,8,9,10-tetrakarbonsäure-
dianhydrid (IX).

a) Aus Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid.

2.8 g der oben erhaltenen reinen Mononitroverbindung wurden mit einem Gemisch von 150 cm³ konzentrierter Salpetersäure und 100 cm³ Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Schon nach 10 Minuten langem Kochen geht der Nitrokörper in Lösung, nach weiteren 3 Stunden scheiden sich hellgelbe Nadeln ab. Nach dreieinhalbstündiger Reaktionsdauer wurde erkalten gelassen und das schön kristallisierte Abbauprodukt durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt. Man wäscht bis zur Säurefreiheit mit Wasser und kristallisiert das getrocknete Rohprodukt (Rohausbeute 0.5 g) aus der 60—70fachen Menge Nitrobenzol um. Glänzende, gelbe, lanzettförmige Nadeln, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend zitronengelber Farbe löslich. Kalte verdünnte Natronlauge löst nicht, fügt man Küpensalz zu, so tritt zunächst Verdunkelung ein, die suspendierte Substanz färbt sich braun, später über Schmutzigblau und Grün olivbraun; erwärmt man zum Kochen, so tritt allmählich Auflösung mit heller, rötlichgelber Farbe ein. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen auf 400° ändert sich die Substanz nicht. In den tiefer siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig und Benzol, ist das Abbauprodukt auch in der Siedehitze fast unlöslich, leicht löst es sich in siedendem Nitrobenzol.

4.105 mg Substanz gaben 10.245 mg CO₂ und 0.78 mg H₂O.

C₁₈H₆O₆. Ber.: C 67.91, H 1.91 %.

Gef.: C 68.07, H 2.13 %.

b) Aus Dichlorperylenchinon oder Di-(p-chlorphenoxy)-perylenchinon (XI).

Die Versuchsbedingungen waren gleich den unter a) angeführten. Man kocht 1 g Dichlorchinon oder 1 g Chlorphenoxykörper mit einem Gemisch von 40 cm³ konzentrierter Salpetersäure und 40 cm³ Eisessig. Bei Verwendung der Chlorphenoxyverbindung geht die Substanz zunächst mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, nach mehrstündigem Kochen tritt Aufhellung ein und es scheiden sich schon in der Siedehitze die gelben Nadeln des Abbauproduktes aus.

Beim Dichlorperylenchinon konnte eine völlige Auflösung nicht beobachtet werden, nach längerem Kochen bilden sich all-

mählich die gelben Nadeln des Dianhydrids. Zur Vollendung der Reaktion ist eine Kochzeit von 20—30 Stunden nötig. Die Rohausbeute schwankt zwischen 0.3 g und 0.5 g. Aufarbeitung und Reinigung erfolgt wie unter a) angegeben. Gelbe, glänzende, lanzettförmige Nadeln mit den unter a) angegebenen Eigenschaften.

3.998 mg	Substanz	gaben	9.970 mg	CO ₂	und	0.80 mg	H ₂ O
3.912 mg	"	"	9.730 mg	CO ₂	"	0.820 mg	H ₂ O
4.057 mg	"	"	10.090 mg	CO ₂	"	0.770 mg	H ₂ O
4.060 mg	"	"	10.135 mg	CO ₂	"	0.740 mg	H ₂ O
3.839 mg	"	"	9.56 mg	CO ₂	"	0.79 mg	H ₂ O.

C₁₈H₆O₈. Ber.: C 67.91, H 1.91 %.

Gef.: C 68.01, 67.83, 67.83, 68.08, 67.91; H 2.24, 2.34, 2.12, 2.04, 2.30 %.

Phenanthren-1,8,9,10-tetrakarbonsäuretetramethylester (XIII, R = CH₃).

0.4 g reines Dianhydrid wurden in einem Überschuß *n*-Natronlauge am siedenden Wasserbade gelöst. Die Lösung ist hellgelb gefärbt und zeigt schwache grüne Fluoreszenz. Man neutralisiert unter Verwendung von Phenolphthalein mit verdünnter Salpetersäure und fügt wässrige Silbernitratlösung zu. Das Silbersalz fällt als voluminöser gelblichweißer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum über Chlorkalzium.

Zur Überführung in den Ester wurde das gut getrocknete Silbersalz (0.8 g) mit einem Gemisch von 30 cm³ wasserfreiem Äther und 5 g Jodmethyl 4½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand mit 30 cm³ Methylalkohol ausgekocht und heiß filtriert. Aus dem mit Wasser bis zur Trübung verdünnten Filtrat scheidet sich der Ester beim Erkalten in gelblichweißen Nadelchen ab. Zur Reinigung wurde er fünfmal aus Methylalkohol umkristallisiert. F. P. 181—183° (unkorr.).

4.100 mg	Substanz	gaben	9.690 mg	CO ₂	und	1.70 mg	H ₂ O
4.110 mg	"	"	9.760 mg	CO ₂	"	1.710 mg	H ₂ O
3.540 mg	"	"	7.530 mg	AgJ.			

C₂₂H₁₈O₈. Ber.: C 64.37, H 4.42, O.CH₃ 29.59 %.

Gef.: C 64.46, 64.76; H 4.64, 4.66; O.CH₃ 27.73 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST:

0.175 mg Ester in 4.130 mg Kampfer gaben $\Delta = 4^\circ$

0.327 mg „ „ 3.138 mg „ „ $\Delta = 9^\circ$.

$C_{22}H_{18}O_8$. Ber.: M 410.1.

Gef.: M 399.5, 436.7.

Titration des in $n/1$ -Natronlauge gelösten Dianhydrides.

Eine eingewogene Menge fein gepulvertes Dianhydrid wurde in einem Überschuß $n/1$ -Natronlauge am siedenden Wasserbade gelöst und nach dem Erkalten der Überschuß der Lauge unter Verwendung von Thymolphthalein als Indikator mit $n/2$ -Salzsäure zurückgenommen.

0.9275 g Substanz verbrauchten 10.37 cm^3 $n/1$ -Natronlauge.

$C_{18}H_{10}O_8$. Ber.: COOH 50.83%.

Gef.: COOH 50.17%.

Phenanthren-dikarbonsäureanhydrid-
dikarbonsäure (XII? $R = H$).

0.2 g Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäureanhydrid wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und die kalte Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Lösung bleibt bei Zimmertemperatur klar; erwärmt man kurze Zeit auf $60-70^\circ$, so scheiden sich feine, gelblichweiße Nadeln ab. Die auskristallisierte Substanz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Die neue Verbindung ist in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit gelber Farbe löslich. Leicht löst sie sich, schon in der Kälte, in verdünnter Natronlauge, verdünntem, wässrigem Ammoniak und in wässriger Natriumazetatlösung. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen auf 360° ändert sie sich nicht. In Alkohol, Azeton, Eisessig und Benzol ist die Säure auch in der Kochhitze unlöslich. Leicht löst sie sich in siedendem Nitrobenzol, beim Abkühlen der Lösung kristallisiert jedoch das Dianhydrid aus. Fügt man zu einer Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge Natriumhydrosulfit in der Kälte zu, so entsteht eine rotviolette küpenartige Färbung, die auch beim Aufkochen fast unverändert bestehen bleibt.

4.098 mg Substanz gaben 9.70 mg CO_2 und 0.990 mg H_2O

3.883 mg „ „ 9.08 mg CO_2 „ 0.97 mg H_2O .

$C_{18}H_8O_7$. Ber.: C 64.27, H 2.40%.

Gef.: C 64.56, 63.77; H 2.70, 2.79%.

Analyse der aus Nitrobenzol umkristallisierten Säure (Anhydrierung!):

4·100 mg Substanz gaben 10·230 mg CO₂ und 0·860 mg H₂O.

C₁₈H₆O₆. Ber.: C 67·91, H 1·91 %.

Gef.: C 68·05, H 2·34 %.

Phenanthren-dikarbonsäureanhydrid-dikarbonsäuredimethylester (XII? R = CH₃).

0·7 g fein gepulvertes Dianhydrid wurden mit 20 cm³ Methylalkohol und 3 cm³ konzentrierter Salzsäure 15 Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das Dianhydrid geht nicht vollständig in Lösung, die Flüssigkeit ist zunächst hellbraun gefärbt, nach dreistündigem Kochen wird sie dunkelbraun, gegen Ende der Reaktion gelbrot. Der Ester scheidet sich schon in der Siedehitze in schmutzig gelbweißen Nadeln aus. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zunächst mit 50 cm³ Methylalkohol kochend behandelt, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat erkalten gelassen. Der Ester scheidet sich nunmehr in rein gelblichweißen Nadeln aus; er wurde bis zum Erreichen des konstanten Schmelzpunktes von 225—227° (unkorr.) aus Methylalkohol umkristallisiert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die neue Verbindung mit hell orangegelber Farbe, in kalter Natronlauge ist sie unlöslich.

4·010 mg Substanz gaben 9·710 mg CO₂ und 1·21 mg H₂O

4·155 mg „ „ 10·080 mg CO₂ „ 1·31 mg H₂O

3·805 mg „ „ 4·740 mg AgJ.

C₂₀H₁₂O₇. Ber.: C 65·91, H 3·32, O·CH₃ 17·04 %.

Gef.: C 66·04, 66·16; H 3·38, 3·53; O·CH₃ 16·46 %.

Kalziumsalz der Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäure.

0·5 g reine Anhydridsäure (XII) wurden in wässriger 10%iger Natriumazetatlösung gelöst und die filtrierte Lösung mit 10%iger Kalziumazetatlösung versetzt. Das Kalziumsalz scheidet sich in gelblichweißen Nadelchen ab. Man saugt ab, wäscht mit eisgekühltem Wasser und trocknet im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure. Das Salz ist in Alkohol und Wasser auch in der Siedehitze unlöslich.

5·010 mg Substanz gaben 2·522 mg CaSO₄

4·413 mg „ „ 2·212 mg CaSO₄.

[C₁₄H₆·COOH·(COO)₃]₂Ca₃. Ber.: Ca 14·62 %.

Gef.: Ca 14·82, 14·75 %.

Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäure-
diphenylimid.

0.75 g kristallisiertes Dianhydrid wurden mit 10 cm³ frisch destilliertem Anilin unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Dianhydrid löst sich auf. Nach 10 Minuten langem Kochen destilliert man drei Viertel des Anilins ab. Aus dem Rückstand kristallisiert das Anilid in hellgelben Nadeln. Die neue Verbindung ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit zitronengelber Farbe löslich, in Azeton, Alkohol und Benzol auch in der Siedehitze unlöslich, leicht löst sie sich in kochendem Eisessig, Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. Beim Erkalten von mit Alkohol oder Wasser verdünnten Lösungen in diesen Mitteln scheidet sich das Anilid in Nadeln aus. Zur Reinigung wurde es mehrmals aus Nitrobenzol-Alkohol umkristallisiert.

In verdünnter wässriger Natronlauge ist die Verbindung auch in der Kochhitze unlöslich, Zusatz von Küpensalz bewirkt keine Änderung.

3.994 mg Substanz gaben 11.16 mg CO₂ und 1.41 mg H₂O

5.920 mg „ verbrauchten 2.81 cm³ n/100-HCl.

C₁₈H₆O₄·(N·C₆H₅)₂. Ber.: C 76.90, H 3.44, N 5.99%.

Gef.: C 76.21, H 3.95, N 6.64%.

Zinkstaubdestillation des Phenanthrentetra-
karbonsäuredianhydrids.

Ein fein gepulvertes Gemenge von 1.6 g reinem Dianhydrid und 16 g Zinkstaub wurde auf die übliche Weise einer Destillation unterworfen. Man erhält ein gelblich gefärbtes Destillat, das beim Erkalten zu Kristallen erstarrt. Das Destillat wurde in siedendem Eisessig aufgenommen, die Lösung einige Minuten mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich nach Verdünnen mit heißem Wasser bis zur Trübung beim Erkalten weiße blättrige Kristalle ab.

Zur Reinigung kristallisiert man mehrmals, eventuell unter abermaliger Verwendung von Tierkohle, abwechselnd aus Eisessig und Alkohol um. Man erhält reinweiße Blättchen mit schwachem eigenartigem Geruch und den Eigenschaften des Phenanthrens. Die reine Substanz schmolz bei 99—100° (unkorr.), der Mischschmelzpunkt mit reinem Phenanthren liegt bei der gleichen Temperatur.

4·005 mg Substanz gaben 13·840 mg CO₂ und 2·100 mg H₂O.

C₁₄H₁₀. Ber.: C 94·34, H 5·66%.

Gef.: C 94·25, H 5·87%.

Mellithsäure (XV) aus Perylen-3,4,9,10-dichinon (XIV).

0·5 g Dichinon wurden mit 5 cm³ rauchender Salpetersäure im Rohr 8 Stunden auf 230—250° erhitzt. Man saugt die glänzenden, schmutziggelben Kristalle unter Verwendung einer Glasfilternutsche ab, wäscht sie mit konzentrierter Salpetersäure und trocknet bei 110°. Zur Reinigung wurde die Substanz in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt. Beim Eindampfen scheidet sich das Ammonsalz in bräunlichen, glitzernen Kristallen ab. Der Vorgang wurde mehrmals wiederholt und hierbei die wässrige ammoniakalische Lösung vor der Abscheidung der Kristalle filtriert. Das Ammonsalz wurde so in fast reinweißen Kristallen erhalten. Zur Darstellung der reinen Mellithsäure wurde dann nach den Angaben von SCHWARZ¹¹ das Silbersalz dargestellt und die reine Säure durch Zerlegen dieses Salzes gewonnen. Weiße glänzende Nadeln. F. P. (im geschlossenen Röhrchen) 289° (unkorr.).

3·920 mg Substanz gaben 6·075 mg CO₂ und 0·680 mg H₂O.

C₁₂H₆O₁₂. Ber.: C 42·10, H 1·77%.

Gef.: C 42·27, H 1·94%.

Über das Anthochlor von *Linaria vulgaris* (gemeines Leinkraut)

Von

LEOPOLD SCHMID und WALTHER RUMPEL

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1930)

Die als Anthochlor bezeichneten, gelben Blütenfarbstoffe, die im Zellsaft gelöst vorkommen, haben von botanischer Seite eine rege Bearbeitung gefunden. G. KLEIN bringt in seiner Arbeit „Studium über das Anthochlor“¹ bei 43 Arten den Nachweis für Anthochlor. Im Gegensatz dazu sind die chemischen Versuche, die dem Konstitutionsproblem dieser Verbindungen näher traten, sehr spärlich. Im Falle des Dahlien-Anthochlors konnten SCHMID und WASCHKAU² den Nachweis erbringen, daß dort ein Gemisch zweier Farbstoffe vorliegt, von denen der eine mit Sicherheit als Apigenin erkannt wurde. Über den Begleiter soll demnächst berichtet werden. Einen aus *Antirrhinum majus* isolierten Farbstoff untersuchte WHELDAL³ und erkannte diesen ebenfalls als Apigenin. G. KLEIN (Literatur siehe oben) teilt Versuche über „Mikrochemische Kristallisation“ und über das Verhalten des Farbstoffes bei Anwendung mikrochemischer Methoden mit. Literatur über weitere Arbeiten, die aber vor allem vom botanischen Gesichtspunkte aus unternommen wurden (siehe unten⁴).

Auch über den Linarienfarbstoff ist bisher nur bekannt, daß es möglich war, ihn auf mikrochemischem Wege zur Kristallisation zu bringen. Bevor wir das Studium dieses Körpers beginnen konnten, mußte zunächst die Methodik ausgearbeitet werden, ihn makrochemisch zu isolieren und zur Kristallisation zu bringen, da die mikrochemischen Methoden nicht ohne

¹ Monatsh. Chem. 41, H. 7 und 8, 1920, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 129, H. 7 und 8, 1920.

² Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 83, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 83.

³ Biochem. Ztschr. (7) 87, S. 141.

⁴ Siehe Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 83, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 83, und die Arbeit von G. KLEIN.

weiteres auf die Isolierung im großen Maßstabe zu übertragen waren. Das in Arbeit genommene Blütenmaterial war teils in der Umgebung von Wien, teils im oststeirischen Niederwechselgebiet, in der Umgebung von Friedberg, gesammelt worden. Orientierende Vorversuche zeigten uns bald, daß der Farbstoff mit Eisessig leicht in Lösung geht und daraus mit Äther fällbar ist. Etwas schwerer löslich ist der Farbstoff in mäßig warmem Alkohol. Zur Isolierung zogen wir die Extraktion mit Alkohol vor, weil sich zeigte, daß erstens die warmen alkoholischen Extrakte beständig sind, zweitens, weil die rohen Alkoholauszüge sympathischere Eigenschaften hatten als die Ätherfällungen aus Eisessig. Der Farbstoff konnte aus dem Pflanzenmaterial durch kochenden Alkohol ziemlich vollständig extrahiert werden. Aus den heiß filtrierte Auszügen schied sich beim Abkühlen ein gallertig aussehender Körper ab. Nach Filtrieren davon wurde die Mutterlauge weiter eingeengt. Beim Abkühlen dieser fielen weitere Partien des gallertigen Körpers aus. Bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen wurde nun das Hauptaugenmerk darauf gelegt, ob wir es mit einem einheitlichen Farbstoff zu tun haben oder mit einem Gemenge solcher. Daß auf diesen Umstand besonders zu achten ist, wurde bereits mehrfach bei Blütenfarbstoffen festgestellt⁵. Daß unser Farbstoff von dieser Erscheinung keine Ausnahme machte, konnte man auf folgendem Weg zeigen: Der erwähnte, gallertige Körper gab im reinen Zustande mit Alkalien intensive Gelbfärbung, ebenso die aus den Mutterlaugen gewonnenen Anteile desselben. Die letzten Mutterlaugen gaben in alkalischer Lösung eine Rotfärbung, die eben auf das Vorliegen eines zweiten Farbstoffes hindeuteten. Es wurde daher bei der Isolierung des zuerst ausfallenden Farbstoffes auf eine vollständige Aufarbeitung der Mutterlaugen verzichtet. Jedoch soll über den zweiten Farbstoff in einer weiteren Arbeit noch berichtet werden.

Der zuerst ausfallende Farbstoff ist im Rohzustande braun gefärbt. Durch lange fortgesetzte Alkoholbehandlung gelang es schließlich, ihn als schwach gelb gefärbtes, vollständig homogenes Produkt vom Zersetzungspunkt 230° zu erhalten. Zersetzungspunktsbestimmungen an verschiedenen Alkoholfraktionen zeigten immer gleiches Verhalten. Das isolierte Produkt ist löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Essigester und fällt aus ersteren drei Lösungsmitteln in der Kälte gallertartig aus, zeigt hingegen

⁵ WILLSTATTER, Ann. 412, S. 136 und 231.

aus Essigester seidenglänzende Nadeln. In Alkohol gelöst, mit Bleiessig versetzt, gibt es eine Bleiverbindung. Seine Eisenchloridreaktion in wässriger Lösung ist schmutziggrün. Alkalien erzeugen je nach der Konzentration Gelb- bis Orangegelbfärbung, die beim Ansäuern der Lösung wieder verschwindet. Durch öfteres Umlösen aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt um 10° erhöht werden, so daß dieser bei reinstem Material mit 240° unter Zersetzung anzugeben ist. Nach sehr langsamem Erhitzen ist der Zersetzungspunkt etwas tiefer. Die Analyse ergab einen stickstoff-, halogen- und schwefelfreien Körper, dessen Löslichkeit in Ätzalkalien auf Vorhandensein von Hydroxylgruppen hinwies, was sich ja auch später durch die leichte Azetylierbarkeit erhärten ließ. Die Verbrennung ergab 54.62% C und 5.86% H.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Linarienfarbstoff ein Glukosid ist, wurde ein Teil davon mit 10%iger alkoholischer Salzsäure in der Wärme behandelt, hierauf die Lösung mit Wasser versetzt, wobei ein zuckerfreier Bestandteil ausfiel, dessen Filtrat deutlich FEHLINGSCHE Lösung reduzierte. Die quantitative Verfolgung dieses Vorganges führte zu dem Ergebnis, daß der glukosidische Farbstoff in ein Aglukon vom Schmelzpunkt 200° übergeht, an welches ein Mol. Hexose und ein Mol. Methylpentose gebunden waren. Die Menge des Zuckers wurde durch eine Gesamtzuckerbestimmung nach BERTRAND ermittelt. Für das Vorliegen einer Hexose spricht der Erhalt eines Phenylosazons vom Schmelzpunkt 210° , ferner ein quantitativ durchgeführter Gährungsversuch. Die Methylpentose ließ sich qualitativ nachweisen durch die Bildung eines roten Methylfurfurol-Phlorogluzids nach der Pentosenreaktion von KRÖBER-TOLLENS. Auf eine zweite Art gelang der Nachweis dieser Menthylpentose nach der Resorzinreaktion von BAYER-ROSENTHALER⁶. Schließlich konnten wir das Vorliegen einer Menthylpentose noch beweisen durch die Reaktion mit Pyrogallol von BAYER-ROSENTHALER und mit Anilinasetat. Nach Vergärung der Hexose wurde schließlich noch ein Pentosazon dargestellt, dessen Schmelzpunkt jedoch auf die offenstehende Frage nach der Art der Menthylpentose keine befriedigende Antwort gab. Aus unseren Versuchen geht jedoch mit Sicherheit hervor, daß die Farbkomponente des Linariafarbstoffes mit je einem Mol. einer Hexose und einem Mol. Methylpentose glukosidisch verknüpft ist. Die Glukosidspaltung wurde

⁶ Ber. D. ch. G. 5, S. 26; Ann. 48, S. 169.

mittels 10%iger alkoholischer Salzsäure und in einem zweiten Versuch mit 5%iger Schwefelsäure durchgeführt. Mit besserem Erfolg wurde mit Salzsäure hydrolysiert, da das Aglukon bei weitem reiner ausfiel. Das Aglukon konnte nach mehrfachem Umfällen aus Alkohol-Wasser rein dargestellt werden und war in diesem Zustande ein lichtgelbes Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 200° liegt. Es ist im Hochvakuum sublimierbar zwischen 130 und 150° . Das Sublimat bildet zitronengelbe Nadelchen, die sehr scharf bei 200 bis 201° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt des sublimierten Körpers mit dem durch Alkohol-Wasser-Behandlung erhaltenen Aglukon lag unverändert zwischen 200 und 201° , was wir als eine Bestätigung dafür ansehen dürfen, daß das nach Wasserfällung erhaltene Produkt den gleichen Reinheitsgrad besitzt wie das sublimierte. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig, Alkalien. Die Lösung in Alkalien zeigt wie die des Glukosids das gleiche Verhalten, nämlich Gelb- bis Orangelbgefärbung, je nach Wahl der Konzentration. Ebenso zeigen die bei der Sublimation erhaltenen Nadeln dieselbe Erscheinung. Aus Äther ist das Produkt kristallisiert zu erhalten. Zur Analyse wurde sublimiertes Material verwendet. Das Produkt lieferte $C = 64.88\%$, $H = 4.45\%$, was einer Formel von $C_{17}H_{14}O_6$ entsprechen würde.

Während das Glukosid, in Lauge gelöst, intensive FEHLINGSCHE Reaktion gab, zeigte das Aglukon diese Reaktion nicht mehr. Das Aglukon erwies sich methoxylhaltig. Die Mikromethoxylbestimmung nach PREGL-ZEISEL vom sublimierten Produkt lieferte $18.52\% OCH_3$. Dieser Wert zeigt wohl das Vorhandensein von Methoxylgruppen an, doch stimmt er unter der Annahme der Formel $C_{17}H_{14}O_6$ auf das Vorliegen von zwei Methoxylgruppen nicht mit Exaktheit; diese Erscheinung bedingt naturgemäß eine gewisse Unsicherheit in der Aufstellung der Bruttoformel. Das Aglukon ist azetylierbar. Zur Ermittlung der Funktion der Sauerstoffatome wurde die Azetylierung vorgenommen. Diese führte zu einem Produkt vom Schmelzpunkt $145-146^{\circ}$. Das Azetylprodukt hatte für uns die weitere Bedeutung, daß es nach seiner Rückverseifung zum Ausgangsmaterial dieses quantitativ in seiner ursprünglichen Form zurückgebildet hatte. Darin dürfen wir wohl den sicheren Beweis sehen, daß wir es mit einem reinen, einheitlichen Farbstoff zu tun hatten. Eine weitere Bedeutung hatte das Azetylprodukt noch dadurch, daß es uns zwei azetylierbare Hydroxylgruppen erkennen läßt unter der Voraussetzung, daß der Farbstoffkomponente die Formel $C_{17}H_{14}O_6$ zukommt. Das

Azetylprodukt, welches durch dreistündiges Kochen von *reinem* Aglukon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten wurde, fiel nach Überführen des Essigsäureanhydrides mit Alkohol in Essigester und Abdestillieren desselben nach Wasserzusatz als grauweißes Produkt aus, welches durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser vom definitiven Schmelzpunkt 145—146° erhalten wurde. Die Verbrennung lieferte 63·31% C und 4·97% H, die Methoxylbestimmung 14·11%. Gelbfärbung mit Lauge konnte nicht mehr beobachtet werden, jedoch trat diese nach längerer Berührung mit Lauge wieder auf. Das Azetylprodukt ist löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser. 10%ige alkoholische Salzsäure spaltete die Azetylgruppen nach dreistündigem Kochen ab. Die Verseifung lieferte ein Produkt vom Schmelzpunkt 200°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Aglukon, Gelbfärbung mit Lauge, Ätherlöslichkeit, Sublimation im Hochvakuum und darauffolgender Schmelzpunkt bewiesen, daß wir es mit unverändertem Aglukon zu tun hatten.

Um die Konstitution zu ermitteln, entschlossen wir uns zum alkalischen Abbau, da uns orientierende Vorversuche gezeigt haben, daß bei der alkalischen Zersetzung eine Reihe kristallisiert faßbarer Produkte entstehen. Ein Abbau mit 72%iger Kalilauge lieferte in guter Ausbeute nach Sublimation der Spaltprodukte im Hochvakuum (140—160°) ein kristallisiertes Produkt, das nach dem Umlösen aus viel heißem Wasser den Schmelzpunkt 184° aufzeigte. Die Verbrennung dieses Produktes ergab auf Anissäure stimmende Werte. Es war außerdem methoxylhaltig. Die Vermutung, daß man es mit Anissäure zu tun hatte, wurde noch durch den Mischschmelzpunkt mit analysenreiner Anissäure bestätigt, der keine Depression zeigte. Von sechs im Farbstoffmolekül angenommenen Sauerstoffatomen dürften wir auf Grund unserer Methoxylbestimmungen mit einiger Wahrscheinlichkeit zwei als verätherte Phenolsauerstoffe ansprechen. Zwei weitere Sauerstoffatome müssen auf Grund unseres Azetylierungsversuches ebenfalls als in phenolischer Bindung angenommen werden. Nun wäre es naheliegend, auf Grund der Analysenergebnisse ein Flavon von der Formel $C_{17}H_{14}O_6$ anzunehmen, in welchem zwei Hydroxylgruppen veräthert sind. So verlockend diese Formulierung auf den ersten Blick auch erscheinen mag, so wollen wir dies aber aus dem Grund nicht vorschlagen, weil bei dem alkalischen Abbau neben der Anissäure merkwürdigerweise in verhältnismäßig guter Ausbeute ein Kohlenwasserstoff zu isolieren war, der

natürlich nach den bisherigen Analysenergebnissen nicht ohne weiteres zu erwarten ist. Da nun die Isolierung des Farbstoffes und der Abbau zu jener Stufe einige Zeit erfordert, so wollen wir unsere bisherigen Versuchsergebnisse deshalb mitteilen, um uns die weitere Bearbeitung dieses Problems zu sichern.

Beschreibung der Versuche.

I. Isolierung des Ausgangsmaterials. Glukosidgewinnung.

Die Blüten wurden vor dem Trocknen von Kelch und Stengel befreit, sodann längere Zeit zum Trocknen an der Luft liegen gelassen. Es erwies sich als empfehlenswert, alle chlorophyllhaltigen Teile noch bei den frischen Blüten zu entfernen. In getrocknetem Zustande ist dies viel mühsamer. Binnen einer Woche war das gesamte Blütenmaterial bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Blüten wurden zunächst partienweise mit Petroläther bei Siedetemperatur kurz gewaschen, um eventuell vorhandene Fette zu entfernen. Das mit Petroläther behandelte Material wurde wieder an der Luft vom Petroläther getrocknet und dann erst dem eigentlichen Extraktionsverfahren zugeführt. Das Blütenmaterial wurde sechs Stunden lang im Rundkolben partienweise mit Alkohol unter Rückfluß gekocht, der Extrakt durch einen Heißwassertrichter filtriert und kalt gestellt. Auf dieselben Blüten wurde jedesmal frischer Alkohol aufgegossen, abermals sechs Stunden gekocht und wie oben verfahren. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt; die Blüten waren nun nahezu farblos. Aus den kalt gestellten Extrakten fiel ein gallertartiger Stoff aus, der nach dem Filtrieren und Waschen mit wenig Alkohol und Äther gelbliches Aussehen hatte. Die Mutterlaugen, welche stark dunkelbraun angefärbt waren, wurden bei 60° im Vakuum eingeeengt und abermals kalt gestellt. Es konnte wieder eine ziemliche Menge Material gewonnen werden, das aber viel unreiner war und den von der Mutterlauge herrührenden, braunröten Farbstoff hartnäckig festhielt. Wegen des mit der Konzentration des Extraktes Hand in Hand gehenden, absteigenden Reinheitsgrades des jeweilig ausfallenden Produktes wurde auf eine quantitative Aufarbeitung des Extraktes auf diesem Wege verzichtet. Theoretisch ist von Interesse, daß man noch von der Fähigkeit des Glukosids, mit Bleiazetat eine Fällung zu geben, Gebrauch

machen konnte, um aus den Mutterlaugen die letzten Materialanteile unseres Körpers herauszuholen, wie am Ende dieses Abschnittes erwähnt werden soll. Nach dem Trocknen und Pulverisieren wurde das Rohprodukt zwei Tage lang im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Alkohol behandelt, wonach es wesentlich lichter erschien. Da die Substanz sich jedoch zu einem harten Klumpen zusammenballte, konnte der Alkohol schlecht ins Innere eindringen und so die Reinigung nicht zu einem befriedigenden Resultat geführt werden. Daher wurde das Extraktionsverfahren unterbrochen, die Substanz in dem vorliegenden partiell gereinigten Zustande im Heißwasser-Exsikkator getrocknet, wieder gut pulverisiert und abermals mit Alkohol im Soxhlet behandelt. Dies wurde dreimal wiederholt; die Substanz hatte nahezu weißes Aussehen. Zersetzungspunkt bei 230° .

Wir haben oben erwähnt, daß die letzten Anteile des Glukosids aus den Mutterlaugen über das Bleisalz herausgeholt werden konnten. Praktisch ist diese Gewinnungsmethode bedeutungslos, da sie ein sirupartiges Glukosid liefert, auf dessen Isolierung man verzichten mußte und es besser gleich zum Aglukon hydrolysierte. Es wurde folgendermaßen verfahren: Die stark konzentrierten, alkoholischen Mutterlaugen wurden erhitzt, mit Bariumhydroxyd alkalisch gemacht, hierauf mit soviel Bleiessig versetzt, bis nichts mehr ausfiel. Das Bleisalz war fleischrot, in getrocknetem Zustand dunkelrotbraun. Es wurde nach Filtration mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine FEHLINGSCHE Reaktion mehr zeigte. Das Filtrat war natürlich noch immer, u. zw. infolge der alkalischen Reaktion, ganz besonders dunkelrotbraun gefärbt, was unsere Vermutungen für das Vorliegen eines Begleitfarbstoffes, der nicht mit Bleiessig fällbar ist, bestätigte. Das Bleisalz wurde im Heißwasser-Exsikkator getrocknet, pulverisiert, in möglichst wenig Eisessig gelöst, von Ungelöstem filtriert, mit wenig 10%iger alkoholischer Salzsäure versetzt. Das ausfallende Bleichlorid wurde filtriert, das Filtrat mit viel überschüssigem Äther (etwa 50faches Volum) versetzt, worauf eine sirupartige Fällung resultierte. Nach 24 Stunden wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und die Ätherfällung mit Äther gewaschen. Eine Hydrolyse mit 10%iger alkoholischer Salzsäure bei Wasserbadtemperatur, 20 Minuten lang, lieferte ein Aglukon, welches nach dem Reinigen dieselbe Beschaffenheit hatte, wie das nach der Hydrolyse des weißen Glukosids erhaltene.

II. Analyse und Eigenschaften des Glukosids.

Nach der in I. beschriebenen Reinigungsmethode mittels Soxhlet-Extraktion lag ein weißes Produkt vor, das den Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 230° aufzeigte. Umlösen aus Alkohol erhöhte den Zersetzungspunkt auf 240°, der beim langsamen Erhitzen aber niedriger war. Eine qualitative Prüfung auf Stickstoff, Schwefel und Halogen fiel negativ aus. Das Glukosid ist ein amorphes weißes Pulver.

Löslich in Alkohol	bei Siedehitze, in der Kälte gallertartig ausfallend
„ „ Wasser	bei Siedehitze, in der Kälte gallertartig ausfallend.
„ „ Essigester	bei Siedehitze, kristallisiert beim Abkühlen in seiden-glänzenden Nadeln.
„ „ Eisessig	in der Kälte, mit Äther daraus fällbar.
„ „ Alkalien	unter Gelbrotfärbung, die Säuren wieder rück-gängig macht.
„ „ konz. Schwefel-säure	unter Gelbfärbung.

Die Lösung in Alkohol oder Alkalien zeigt FEHLINGSCHES Reaktion. Die Eisenchloridreaktion in wässriger Lösung war grün-gelb.

Analyse:

4·480 mg Substanz ergaben 8·972 mg CO₂, 2·345 mg H₂O.

Ber. für C₂₉H₃₄O₁₁ + 1 H₂O: C 54·37, H 5·66%.

Gef.: C 54·62, H 5·86%.

Es ist im Hochvakuum nicht sublimierbar und gibt ein weißes Bleisalz.

III. Glukosidspaltung und Zuckernachweis.

1·3550 g Glukosid wurden mit 50 cm³ 10%iger alkoholischer Salzsäure zwei Stunden lang unter Rückfluß am Drahtnetz gekocht. Das Glukosid löste sich allmählich mit goldgelber Farbe auf. Es wurde noch heiß von eventuellen Verunreinigungen filtriert. Hierauf wurde die Lösung bei 60° im Vakuum eingeeengt, wobei sich ein Teil des Aglukons ausschied. Nach dem Einengen wurde mit heißem Wasser versetzt, wodurch das Aglukon vollständig ausfiel. Es wurde einmal aus Alkohol-Wasser umgefällt, filtriert, getrocknet und gewogen. Ausbeute: 0·5401 g. Es sei er-

wähnt, daß zur Gewinnung des Aglukons die Hydrolyse mit 10%iger alkoholischer Salzsäure der Hydrolyse mit Schwefelsäure vorzuziehen ist.

Qualitativer und quantitativer Nachweis der Pentose.

Qualitativ wurde eine Pentose nachgewiesen:

a) mittels der BAYER-ROSENTHALERSCHEN Reaktion⁷.

Das Saccharid (etwa ein halbes Gramm) wurde wie bei der Pentosanbestimmung (siehe später) mit Salzsäure destilliert; es wurde mit 30 cm³ 12%iger Salzsäure destilliert und unter jedesimaliger Hinzugabe von 5 cm³ 12%iger Salzsäure neunmal 5 cm³ und das zehnte Mal 10 cm³ abdestilliert. Dem gesammelten Destillat wurde ein gleiches Volum Salzsäure und ein wenig Resorzin zugegeben und die Flüssigkeit einige Minuten lang am siedenden Wasserbade erhitzt. Es entstand eine lichtrote Färbung, welche auf das Vorhandensein von Methylpentose schließen ließ.

b) Nach der BAYER-ROSENTHALERSCHEN Pyrogallolreaktion.

Das Saccharid wurde wie oben destilliert, nur wurde dem vereinigten Destillat Pyrogallol zugefügt, worauf eine Violett-färbung zu beobachten war, die auch für das Vorhandensein von Methylpentose sprach.

c) Das Pentosandestillat gab mit Anilinazetat eine Gelbfärbung⁸, siehe unter quantitativen Versuch.

d) Das mit Salzsäure überdestillierte Methylfurfurol gab mit Phlorogluzin einen für Methylfurfurolphlorogluzin charakteristischen, roten Niederschlag, der sich in 90%igem Alkohol bei 60°, ohne einen Rückstand, der von Furfurol-Phlorogluzid herühren könnte, zu hinterlassen, löste. Wäre noch Furfurolphlorogluzid zugegen gewesen, hätte ein schwarzgrüner Rückstand bleiben müssen.

e) Etwas Glukosid wurde mit 5%iger Schwefelsäure hydrolysiert, die Hydrolysenflüssigkeit wie bei der Vergärung (siehe dort) mit Bariumkarbonat behandelt. Die alkoholischen Extrakte der Bariumkarbonatmasse wurden zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit frischer Hefe bei 38° vier Stunden

⁷ Ann. Physik 48, 1909, S. 169.

⁸ SCHIFF, 20, S. 540; Ann. Physik 201, S. 355.

lang belassen. Nach dieser Zeit mußte Hexose vollständig vergoren sein, während die Pentose nicht angegriffen wurde. Flüssigkeit samt Hefe wurden zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 96%igem Alkohol aufgenommen, ausgekocht, erkalten gelassen und filtriert. Da nach diesem Verfahren die Hefe nicht auf einmal entfernt werden konnte, wurde genannte Behandlung noch viermal wiederholt. Das letzte Mal wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und noch einmal filtriert. Hierauf wurde mit einem Überschuß an Natriumazetat versetzt und mit etwas Phenylhydrazinchlorhydrat eine Stunde lang am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde mit Wasser verdünnt, worauf das Osazon ausfiel. Das abgeschiedene Osazon wurde nach Filtration aus verdünntem Alkohol umgelöst, mit Azeton rasch gewaschen. Trotz wiederholter Reinigung behielt das Osazon seinen Schmelzpunkt 156° , der auf nichts Charakteristisches hinwies. Wir begnügten uns daher, mit ersteren vier Reaktionen die Methylpentose zu identifizieren. Ob Rhamnose oder Fukose vorliegt, ist aber noch in Frage gestellt.

Quantitativ wurde die Methylpentose nachgewiesen durch die KRÜGER-TOLLENS-KRÖBERSCHE Phlorogluzinmethode. 1.0751 g Saccharid wurden mit 100 cm^3 12%iger Salzsäure in einem 250-cm^3 -Veresterungskolben (nicht in einem gewöhnlichen Rundkolben), der mit einem kleinen Scheidetrichter, Destillierbügel und Kühler versehen war, auf dem Drahtnetz erhitzt. Durch den Kolben strich ein gleichmäßiger Luftstrom; dadurch wurde das Stoßen der Flüssigkeit vermieden. Nachdem 30 cm^3 abdestilliert waren, wurden 30 cm^3 10%ige Salzsäure in den Kolben zugegeben und wiederum 30 cm^3 abdestilliert. Dies geschah so oft, bis im ganzen etwa 400 cm^3 Destillat erhalten waren. Den gesammelten Destillaten wurden 0.8 g Phlorogluzin, in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst, zugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs orangegelb, nach 24 Stunden hatte sich ein rotbrauner Niederschlag zu Boden gesetzt, der durch einen bei 98° getrockneten Sintertiegel filtriert, gut mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 98° im Trockenschrank nach kurzem Abkühlen im Exsikkator rasch gewogen wurde, da die Substanz hygroskopisch war.

1.0436 g Substanz ergaben 0.1327 g Phlorogluzid, entsprechend 0.19685 g Rhamnosehydrat.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_{15} + \text{H}_2\text{O}$: 25.62%.

Gef.: 18.86%.

Qualitativer und quantitativer Nachweis der Hexose.

Qualitativ wurde die Hexose nachgewiesen:

a) durch die Vergärungsprobe (siehe dort),

b) durch die charakteristische Bildung eines Osazons vom Schmelzpunkt 210° . Das Osazon wurde auf folgende Art erhalten: Die Pentose des Glukosids wurde bei der Pentosandestillation mit 10%iger Salzsäure, wie oben beschrieben, quantitativ zerstört. Nach Filtration des bei dieser Hydrolyse erhaltenen Aglukons enthielt die Flüssigkeit nur mehr Hexose, die sich gegen die Salzsäurebehandlung resistent erwiesen hatte. Die durch Kochen mit Tierkohle entfärbte Flüssigkeit wurde mit einem großen Überschuß an Natriumazetat versetzt, etwas Phenylhydrazinchlorhydrat zugegeben und zwei Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Osazon filtriert und dreimal aus verdünntem Alkohol umgelöst, wonach sein Schmelzpunkt von 210° konstant blieb. Ein Mischschmelzpunkt mit Glukosazon ergab keine Depression.

Quantitativ wurde die Hexose durch Vergärung im Lohnsteinschen Apparat nachgewiesen. Es wurde dabei nach folgendem Rezept verfahren: 0.5866 g Glukosid wurde während zwei Stunden mit 20 cm^3 4%iger Schwefelsäure auf dem Drahtnetz unter Rückfluß gekocht. Nach erfolgter Hydrolyse wurde das Aglukon filtriert und mit Wasser gut nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit einem geringen Überschuß an Bariumkarbonat neutralisiert. Die Flüssigkeit wurde samt Bariumsalzmasse bis zur Trockene verdampft, die trockene Masse mehrere Male gut mit Alkohol ausgekocht. Die Extrakte wurden filtriert, gut nachgewaschen, der Alkohol abgedampft und der sirupöse Rückstand mit möglichst wenig destilliertem Wasser aufgenommen. Die wässerige Lösung wurde in einen 10-cm^3 -Meßkolben gespült und mit Wasser bis zum Teilstrich aufgefüllt.

Gesamtzuckerbestimmung nach BERTRAND⁹.

0.1192 g Glukosid wurden mit 5%iger Schwefelsäure zwei Stunden lang unter Rückfluß am Drahtnetz gekocht, das Aglukon nach dem Erkalten filtriert und gut nachgewaschen. Das Filtrat

⁹ Rec. trav. chim. I., 1906, S. 1293.

wurde schwach alkalisch gemacht und mit je 20 cm^3 der FEHLINGSCHEN Lösungen versetzt. Die tiefblaue Lösung wurde bis zum Sieden erhitzt und drei Minuten lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Kupferoxydul durch ein Schwarzbandfilter filtriert und gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Alkalien konnten aber durch bloßes Nachwaschen nicht ganz entfernt werden; daher wurde der Niederschlag in Salzsäure gelöst, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, wieder filtriert, gewaschen und dann in einem vorher bis zur Gewichtskonstanz geglühten Tiegel naß verascht, zwei Stunden geglüht, mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet, abermals geglüht und gewogen.

0.1192 mg Substanz ergaben 0.1129 mg CuO.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_{15} + \text{H}_2\text{O}$ 53.75%.

Gef.: 50.34%.

IV. Reindarstellung des Aglukons; Eigenschaften, Analyse.

Die Reinigung der zuckerfreien Farbstoffkomponente konnte auf vier Arten geschehen.

1. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser.

Das Aglukon wird in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, vom Ungelösten heiß filtriert, das Filtrat mit einem großen Überschuß heißen Wassers versetzt, worauf das Produkt in schönen hellgelben Flocken ausfiel. Nach erfolgter Filtration und öfterem Auswaschen mit heißem Wasser wurde das Produkt im Heißwasser-Exsikkator getrocknet. Nach dem Trocknen lag ein lichtgelbes Pulver vor. Nach dreimaligem Umfällen aus Alkohol-Wasser blieb der Schmelzpunkt konstant und lag zwischen 199 und 200° .

2. Durch Umkristallisieren aus Äther.

Das bei der Hydrolyse erhaltene, vorher getrocknete Rohaglukon wurde mit viel Äther ausgekocht, worauf es zum Teil in Lösung ging. Nach erfolgter Filtration wurde die ziemlich gelb angefärbte Ätherlösung eingengt, worauf das Aglukon in gelben Nadelchen vom scharfen Schmelzpunkt 200° ausfiel.

3. Über das Azetylprodukt.

Diese Methode ist jedoch praktisch nicht von Wert, da zur Darstellung des Azetylproduktes (siehe dort) nur ein Aglukon verwendet werden konnte, das einen gewissen Reinheitsgrad aufwies. Durch Verseifung des Azetylproduktes (V. und VI.) konnte reinster Farbstoff vom Schmelzpunkt 200° erhalten werden.

4. Durch Sublimation im Hochvakuum.

Das Aglukon sublimierte im Hochvakuum zwischen 130 und 155° . Das Sublimat bestand aus gelben Nadeln, welche ebenfalls den Schmelzpunkt 200° aufwiesen. Ein Mischschmelzpunkt mit unsublimiertem Aglukon ergab keine Depression.

Das Aglukon ist im amorphen Zustande ein hellgelbes Pulver, kristallisiert besteht es aus gelben Nadelchen. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig mit hellgelber Farbe, in Ätzalkalien unter Rotorangefärbung, kristallisierbar aus Äther. Es ist sublimierbar nur im Hochvakuum zwischen 130 und 140° ; Sublimation im gewöhnlichen Vakuum führt zu teilweiser Zersetzung. Es erwies sich methoxylhaltig, was durch eine qualitativ und quantitativ durchgeführte Mikromethoxylbestimmung nach PREGL-ZEISEL bewiesen wurde.

Analyse des sublimierten Produktes:

4.407 mg Substanz ergaben 10.485 mg CO_2 , $1.920\text{ mg H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$: C 64.95 , H 4.49% .

Gef.: C 64.88 , H 4.88% .

4.850 mg Substanz ergaben 6.800 mg AgJ .

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$: OCH_3 19.74% .

Gef.: OCH_3 18.52% .

V. Azetylprodukt.

Der Azetylierungsversuch konnte nur bei reinem Aglukon mit gutem Ergebnis durchgeführt werden.

0.1420 g gereinigtes Aglukon wurde mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid drei Stunden unter Rückfluß mit aufgesetztem Kalziumchloridrohr am Drahtnetz gekocht, wobei sich das Produkt nahezu auflöste. Es wurde vom Ungelösten filtriert, das Essigsäureanhydrid hierauf möglichst weitgehend abdestilliert und der Rest auf einem siedenden Wasserbad unter mehr-

maligem Zufügen von gleichem Volumen Alkohol so lange erhitzt (ohne Rückfluß), bis der Geruch nach Essigester vorwaltete. Die Flüssigkeit wurde möglichst eingeeengt, sodann mit einem großen Überschuß heißen Wassers versetzt, worauf das Azetylprodukt in grauweißen Flocken ausfiel. (Sollte es nicht sofort in filtrierbarer Form ausfallen, führt schwaches Ansäuern mit Salzsäure zum Ziele. Der ausgefallene Körper wurde nach dem Erkalten filtriert, gewaschen und gut getrocknet. Ausbeute: 0.116 g. Das Produkt war schon nach einmaligem Umfällen aus Alkohol-Wasser reinweiß, zeigte den Schmelzpunkt 145—146° (sehr scharf), der auch nach nochmaliger Reinigung konstant blieb. Der Azetylkörper zeigt mit Lauge keine Gelbfärbung mehr, ist löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser.

Analyse:

4.001 mg Substanz gaben 9.319 mg CO₂; 1.778 mg H₂O.

Gef.: C 63.52, H 4.97%.

Methoxylbestimmung:

4.280 mg Substanz gaben 4.570 mg AgJ.

Gef.: OCH₃: 14.11%.

VI. Verseifung des Azetylproduktes.

Eine kleine Menge des Azetylkörpers wurde mit 10%iger alkoholischer Salzsäure zwei Stunden unter Rückfluß am Drahtnetz gekocht; hierauf wurde mit Wasser versetzt, wonach ein Produkt in gelben Flocken ausfiel, welches nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser den Schmelzpunkt bei 200° zeigte. Es wurde im Hochvakuum sublimiert unter den Bedingungen, die beim Aglukon angeführt sind, wobei hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 200° erhalten wurden. Ein Mischschmelzpunkt mit sublimiertem Aglukon zeigte keine Depression. Auch die Gelbfärbung mit Lauge sowie andere für das Aglukon charakteristische Eigenschaften waren wieder zu erkennen.

VII. Alkalischer Abbau.

8 g Ätzkali und 3 cm³ Wasser (entsprechend 72% KOH) befanden sich in einem Fraktionierkolben, der mit Kühler, Thermo-

meter und Einleitungsrohr versehen war. Durch die Apparatur strich ein mäßiger Wasserstoffstrom. Bis alle Luft verdrängt war, wurde die Kalilauge auf ca. 100° erhitzt, der Kolben rasch geöffnet und $\frac{1}{2}$ g Aglukon hineingeschüttet, wieder verschlossen, innerhalb 3 Minuten auf 170° erhitzt und auf dieser Temperatur eine halbe Minute belassen. Häufiges Umschwenken des Kolbens war erforderlich, um die Substanz mit der Kalilauge innig zu vermischen. Sodann wurde durch rasches Eintauchen in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß im Wasserstoffstrom abgekühlt, mit verdünnter Salzsäure unter fortwährender Kühlung angesäuert, die Flüssigkeit sechsmal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge hierauf mit Natriumsulfat getrocknet. Nach erfolgter Filtration wurde der Äther abdestilliert und der Rest in einem Sublimationsrohr zur Trockene verdampft. Im Hochvakuum sublimierte zwischen 140 und 160° ein Produkt, das aus viel heißem Wasser (schwer löslich) in glänzenden, weißen Nadeln kristallisierte und den Schmelzpunkt 184° aufwies. Ein Mischschmelzpunkt mit analysenreiner Anissäure gab keine Depression. Das Produkt konnte also tatsächlich als Anissäure angesprochen werden.

Analyse:

3.842 mg Substanz gaben 8.875 mg CO_2 , 1.910 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$: C 63.00, H 5.56%.

Gef.: C 63.16, H 5.30%.